

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226658
(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl.

C07C 19/07
C07C245/14
C07C311/48
C07C317/02
C07C381/12
C08F 2/50
// C09K 3/00

(21)Application number : 09-271624

(71)Applicant : VALLEE ALAIN
ARMAND MICHEL
OLLIVRIN XAVIER
MICHOT CHRISTOPHE

(22)Date of filing : 03.10.1997

(72)Inventor : VALLEE ALAIN
ARMAND MICHEL
OLLIVRIN XAVIER
MICHOT CHRISTOPHE

(30)Priority

Priority number : 96 2187046 Priority date : 03.10.1996 Priority country : CA

(54) FLUORINATED IONIC SULFONYLIMIDE AND SULFONYL METHYLIDE, THEIR PRODUCTION AND USE AS PHOTONITIATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new ionic compound having high heat stability, useful as a photopolymerization initiator for modifying a polymer.

SOLUTION: This ionic compound contains at least one A+X- group (A+ is a diaryliodonium, an arylsulfonium, an arylacrylsulfonium, etc.; X- is an imide anion, methylene anion, etc.) such as diphenyliodonium bisulfonylimide [N (SO₂F)₂]-[(C₆H₅)₂I]⁺. The compound is obtained by subjecting a soluble salt of the A+X₁- or (A+X₁-)_p in which X₁- is a hydrophilic anion (hydroxide, chloride, etc.) and a water-soluble compound of the formula A+X₁- in which A₁+ is a highly hydrophilic cation to double decomposition in water or a mixture of water/a light alcohol (methanol or ethanol). The compound is used for polymerizing or cross-linking a monomer or a prepolymer which can be subjected to cationic reaction as a photoinitiator constituting an acid source for catalyzing a reaction.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-226658

(43)公開日 平成10年(1998)8月25日

(51) Int.Cl.^{*}
 C 0 7 C 19/07
 245/14
 311/48
 317/02
 381/12

識別記号

F I
 C 0 7 C 19/07
 245/14
 311/48
 317/02
 381/12

審査請求 未請求 請求項の数27 O L 外国語出願 (全 70 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-271624

(71)出願人 597140431

アラン・ヴァレー
カナダ国ジ3イクス 1イグレーク9 ケ

(22)出願日 平成9年(1997)10月3日

ベック, ヴァーレス, デュ・フィエフ 97

(31)優先権主張番号 2 1 8 7 0 4 6

(71)出願人 597140442

(32)優先日 1996年10月3日

ミシユル・アルマン

(33)優先権主張国 カナダ (CA)

カナダ国アッシュ3テ 1エヌ2 ケベック, モントリオール, ファンダル 2965

(71)出願人 597140453

グザヴィエ・オリヴィラン
フランス共和国3800 グルノーブル, ケ

ー, ドゥ・ラ・グライル 19

(74)代理人 弁理士 杉本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素化されたイオン性スルホニルイミド及びスルホニルメチリド、それらの製造方法並びに光開始剤としての使用

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 少なくとも1個のA-X-基を含むイオン性化合物であって、-A-が、ビアリールヨードニウム基、アリールスルホニウム基、アリールアシルスルホニウム基、ジアゾニウム基及び炭素原子数4~12の少なくとも1つの不飽和環と錯形成した遷移金属を含む有機金属カチオンからなる群から選択されるカチオン基であり、該カチオン基は場合によりポリマー鎖の一部でもよぐ; -X-が、イミドアニオン[F SO₂NSO₂R'_F]⁻、[R_FCH₂OSO₂NSO₂R'_F]⁻等、またはメチリドアニオン[F SO₂C(Q)SO₂R'_F]⁻、[R_FCH₂OSO₂C(Q)SO₂R'_F]⁻等であるイオン性化合物。

【効果】 この化合物は、光学線又はβ線で処理すると、ポリマーのカチオン重合又は改質用触媒として有用な酸を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1個のA⁺X⁻基を含むイオン性化合物であつて、

—A⁺が、アリールヨードニウム基、アリールスルホニウム基、アリールアシルスルホニウム基、ジアゾニウム基及び炭素原子数4～12の少なくとも1つの不飽和環と錯形成した遷移金属を含む有機金属カチオンからなる群から選択されるカチオン基であり、該カチオン基は場合によりボリマー鎖の一部でもよく；

—X⁻が、イミドアニオン〔FSO₂NSO₂R⁺〕⁻、〔R₂CH₂OSO₂NSO₂R⁺〕⁻もしくは〔(R₂)₂CHOSO₂NSO₂R⁺〕⁻、またはメチリドアニオン〔FSO₂C(Q)SO₂R⁺〕⁻、〔R₂CH₂OSO₂C(Q)SO₂R⁺〕⁻もしくは〔(R₂)₂CHOSO₂C(Q)SO₂R⁺〕⁻であり、式中、

1) Qは、

—H⁺、C1—、F⁻、Br⁻、またはCN⁻；
—1～30個の炭素原子を有するアルキル基；
—6～30個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール基、又はアリールアルキル基；

—基R⁺、基R⁺FSO₂—、基R⁺CH₂O—SO₂—または基(R⁺)₂CHO—SO₂—；であり、
2) R⁺、R⁺F⁻およびR⁺は、X⁻がメチリドアニオンであるときは、フッ素、1～30個の炭素原子を有するバーハロアルキル基、2～30個の炭素原子を有する

(バーハロアルキル)アルコキシ基、3～30個の炭素原子を有する過ハログエン化転位基(I-O-Nから選ばれるハテロ原子を含んでいてもよく、及び/又は、少なくとも1つのバーハロアルキル鎖を有していてもよい)、および6～30個の炭素原子を有する過ハログエン化アリール基からなる群から独立して選択されるか；又は

3) R⁺とR⁺F⁻は一緒になって、2～8個の炭素原子を有する過フッ素化直鎖アルキレン基から選択される二価基を形成するか；又は

4) X⁻がメチリドアニオンであるとき、R⁺F⁻はR⁺F⁻又はR⁺とR⁺F⁻は一緒になって、2～8個の炭素原子を有する過フッ素化直鎖アルキレン基から選択される二価基を形成することを特徴とするイオン性化合物。

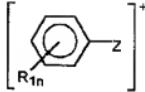
【請求項2】 アニオンが式〔FSO₂NSO₂R⁺〕⁻、〔CF₃CH₂OSO₂NSO₂R⁺〕⁻及び〔(CF₃)₂CHOSO₂NSO₂R⁺〕⁻のうちの1つをもつスルホニimidアニオンまたは式〔FSO₂C(Q)SO₂R⁺〕⁻、〔CF₃CH₂OSO₂C(Q)SO₂R⁺〕⁻又は〔(CF₃)₂CHOSO₂C(Q)SO₂R⁺〕⁻のうちの1つをもつスルホニルメチリドアニオンであり、式中、R⁺は、F、CF₃CH₂O—、(CF₃)₂CH—O—又は炭素原子数1～10のペルフルオロアルキル基であり、Qはハロゲン、FSO₂、CF₃CH₂O—SO₂、(CF₃)₂CH—O—SO₂、炭素原子30個以下を有するアルキル、アリール、

アルキルアリールまたはアリールアルキル基、炭素原子1～8個を有するペルフルオロアルキルスルホニル基及び炭素原子1～2個を有するペルフルオロアルキル基からなる群から選択されるか；又はQとR⁺は、一緒になって炭素原子1～8個を有する二価線状過フッ素化アルキレン基を形成することを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 アニオンが〔FSO₂〕₂N⁻、〔FSO₂〕₃C⁻、〔FSO₂〕₂CH⁻、〔CF₃CH₂O〕₂O₂N⁻、〔(CF₃)₂CHOSO₂〕₂N⁻、〔CF₃CH₂O〕₂O₂C⁻、〔(CF₃)₂CHOSO₂〕₂C⁻H⁻、〔(CF₃)₂CHOSO₂〕₃C⁻、〔(CF₃)₂CHOSO₂〕₃C⁻、〔FSO₂NSO₂C₂F₅〕⁻、〔(CF₃)₂CHOSO₂NSO₂C₂F₅〕⁻、〔(CF₃)₂CHOSO₂NSO₂C₂F₅〕⁻及び〔CF₃CH₂OSO₂NSO₂C₂F₅〕⁻から構成される群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項4】 カチオンA⁺が式：

【化1】



をもち、式中、Zは、

—アリールヨードニウム基：

【化2】



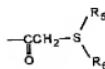
—スルホニウム基：

【化3】



—アシルスルホニウム基：

【化4】



—ジアゾニウム基：

【化5】



—有機金属基：

【化6】



から構成される群から選択され、上記式中、 R_{1a} は同一又は異なり、アリール基の遊離炭素原子の任意の 1 個に結合している 1 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 2 個の基を表し、 R_{2a} は同一又は異なり、アリール基の遊離炭素原子の任意の 1 個に結合している 1 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 2 個の基を表し、 R_{1a} 、 R_{2a} 及び R_3 ~ R_8 は、

- ・炭素原子数 1 ~ 30 の直鎖又は分枝鎖アルキル又はアリールアルキル基、
- ・炭素原子数 1 ~ 30 のアルケニル基、
- ・縮合核をもつものを含めた炭素原子数 6 ~ 30 のアリール又はアルキルアリール基、
- ・オキサアルキル、アザアルキル、チアアルキル、ホスファアルキル、オキサアルキレン、アザアルキレン、チアアルキレン、ホスファアルキレンから構成される群から選択される炭素原子数 1 ~ 30 の基、
- ・いずれも硫黄又はリン原子に酸素を付加することにより得られるスルホキシド、スルホン、ホスフィンオキシド、ホスホネート基等の炭素原子数 1 ~ 30 の基、
- ・O、N、S 及び P から構成される群から選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む芳香族又は脂環式複素環基、
- ・-NO、-CN、-OH、-Cl、-Br、-I、-F

から独立して選択されるか、あるいは

R_{1a} から選択される 2 個の置換基及び/又は R_{2a} から選択される 2 個の置換基、又は置換基 R_3 及び R_4 、又は置換基 R_5 及び R_6 は一緒にになってこれをもつ基と共に環を形成する二価基を形成し、該二価基は炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖アルキレン基、場合により好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル、オキサアルキル又はアルケニ

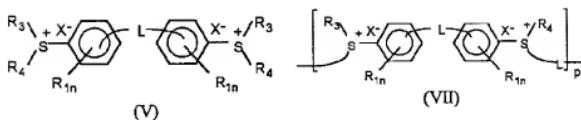
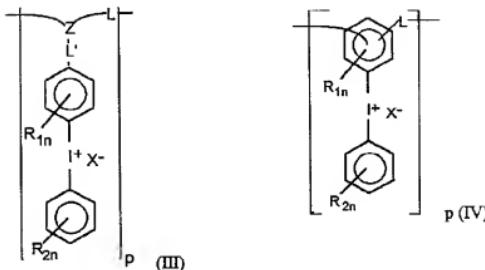
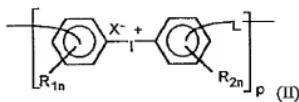
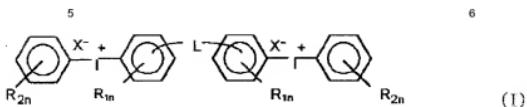
ル基から構成される群から選択される少なくとも 1 個の置換基をもつベンゾピラジカル、式： $-R'-(OCH_2CH_2)_q-OR'$ 又は $-R'-(OCH_2CH_2)_q-OR'$ (式中、 R' は H 又は炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖アルキレン基であり、 $1 \leq q \leq 2$ である) により表されるオキサアルキレン基から構成される群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】 置換基 R_{1a} 、 R_{2a} 及び R_3 ~ R_8 は炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖アルキル基、2-エチルヘキシル、フェニル、式 $R-(OCH_2CH_2)_y-$ 又は $R-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$ (式中、 R は H 又は炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖アルキルであり、 $1 \leq y \leq 2$ である) をもつオキサアルキルから構成される群から独立して選択されることを特徴とする請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】 複数のオニウム単位を含むボリカチオン部分 (A') ¹⁰ と、化合物を電気中性にするために十分な数のアニオン X^- から構成され、前記オニウム単位がビアリールヨードニウム、アリールスルホニウム、アリールアシルスルホニウム、ジアゾニウム、4 ~ 12 個の炭素原子を含んだ少なくとも 1 つの不飽和環と錐形成した遷移金属を含む有機金属カチオンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン性化合物。

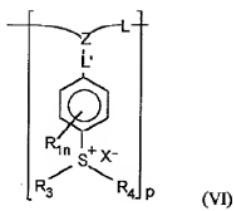
【請求項 7】 下式 (I) ~ (IV) のひとつにより表されるボリヨードニウム塩又は、下式 (V) ~ (IX) のひとつにより表されるボリスルホニウム塩、又は下式 (X) ~ (XIV) のひとつにより表されるボリアシルスルホニウム塩、又は、下式 (XV) により表されるボリジアゾニウム塩、又は下式 (XVI) ~ (XX) のひとつにより表される有機金属ボリオニウム塩：

【化 7】

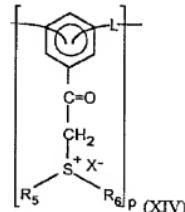
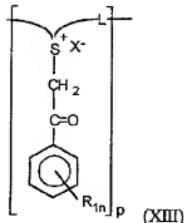
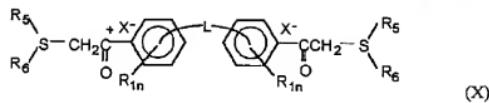
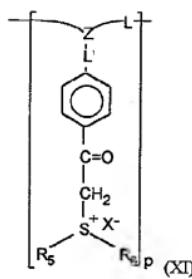
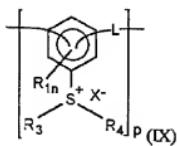
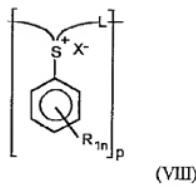


【図8】

7



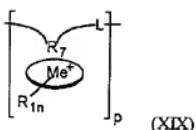
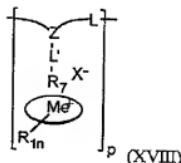
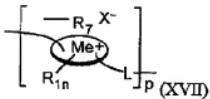
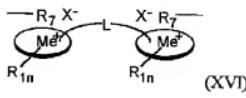
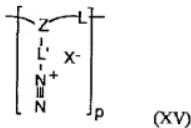
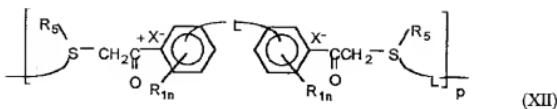
8



【化9】

9

10



〔式中、

a 1) R_{1a} は、同一又は異なっていてもよく、アリール基の遊離炭素原子のいずれか1つに結合している1~4個の、好ましくは1~2個の基であり、 R_{2a} は、同一又は異なっていてもよく、アリール基の遊離炭素原子のいずれか1つに結合している1~4個の、好ましくは1~2個の基であり、 R_{1b} と R_{2b} 並びに R_{3b} と R_{4b} は、
 - 1~30個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基もしくはアリールアルキル基；
 - 1~30個の炭素原子を有するアルケニル基；
 - 6~30個の炭素原子を有するアリール基もしくはアルキルアリール基であって、縮合核を有するものを含む；
 - 1~30個の炭素原子を有していて、オキサアルキル基、アザアルキル基、チアアルキル基、ホスファアルキル基、オキサアルキレン基、アザアルキレン基、チアアルキレン基、およびホスファアルキレン基からなる群から選択される基；
 - 1~30個の炭素原子を有していて、スルホキド基、スルホン基、ホスフィンオキシド基、またはホスホネート基（これらの基はいずれも、イオウ原子またはリ

ン原子への酸素の付加によって得られる）を含んだ基；および

- O、N、SおよびPからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含んだ芳香族又は脂環式の複素環基；
 - $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、
 - F；から互いに独立的に選択されるか、あるいは R_{1a} と R_{2a} から選択される2つの置換基及び/または置換基 R_3 と R_4 及び/または置換基 R_5 と R_6 が一緒になって、それを有する基と共に環を形成する二価の基を形成し、この二価の基は、1~18個の炭素原子を有する線状アルキレン基；場合により好ましくは1~10個の炭素原子を有するアルキル基、オキサアルキル基、およびアルケニル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基を有するベンゾピラジカル；および式 $-R' - (OCH_2CH_2)_n - O - R'$ または式 $-R' - [OCH_2CH_2]_n - O - R'$ （式中、 R' は0~18個の炭素原子を有する線状アルキレン基であり、1≤ n ≤22である）を有するオキサアルキレン基；からなる群から選択され；
 a 2) L' は、1~18個の炭素原子を有する線状アル

キレン基；非置換又は置換されているフェニレン基；式 $-R'-(OCH_2CH_2)_q-O-R'$ （または $-R'-[OCH(CH_3)CH_2]_q-O-R'$ （式中、 R' は0～18個の炭素原子を有する線状アルキレン基であり、 $1 \leq q \leq 22$ である）を有するオキサアルキレン基； $-O-$ ； $-S-$ ； $>C=O$ ；シロキサン基 $-R'-[Si(R)_2O]_rR'$ （または $-O-[Si(R)_2O]_r-$ （式中、 $1 \leq r \leq 40$ であり、 R' は上記と同じ意味を有し、 R は、1～18個の炭素原子を有する線状アルキル基、2-エチルヘキシル、およびフェニルからなる群から選択される（好ましくは、 R はCH₃またはフェニルである）からなる群から選択される二価基又は2つの非縮合アリール基の2つの炭素原子間の直接結合を表し；

a 3) LはL'に関して上記a 2)において定義した基から選択される二価の基であるか；あるいはLは、少なくとも一つの非イオン性モノマー單位から構成されるか、化学繩の作用に対して感受性ではないイオン性基を有する（この場合においては、Lは活性イオン基間の平均スペースを表している）セグメントであり；

a 4) pは反復構造単位の数であって、 $2 \leq p \leq 100$ 0であり；

a 5) Zは、CH、CR、N、SiR₃またはSiRO₃であって、このときRは、1～18個の炭素原子を有する線状アルキル基、2-エチルヘキシル基、およびフェニル基から選択され；そして

a 6) Meは、周期律表の3～12欄（3～6行）の遷移金属群より選択される遷移金属である）から構成される請求項6に記載のイオン性ポリマー。

【請求項8】 反応混合物中に双方が可溶性である、ポリカチオン（A⁺）_pの塩（A⁺X⁻）_pと化合物A⁺X⁻の間の水又は水/軽質アルコール混合物中の複分解を実施し、アニオンX⁻は親水性であり、A⁺はアルカリ及びアルカリ土類金属から選択されることを特徴とする請求項1に記載のイオン性ポリマーの製造方法。

【請求項9】 アニオンX⁻が、ヒドロキシド、クロラジド、プロマイド、ハイドロゲノサルフェート、ジヒドロゲノフォスフェートまたはメチルスルホネートであることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】 反応を触媒する酸源を構成する光開始剤として請求項1に記載の化合物を用いることを特徴とする、カチオン性反応が可能なモノマー又はプレポリマーの重合又は架橋方法。

【請求項11】 モノマーが、環状エーテル官能性、環状オキソエーテル官能性又は環状アミン官能性を有する化合物、ビニル化合物、ビニルエーテル、オキサゾリン、ラクトン及びラクタムからなる群から選択されることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】 プレポリマーが、エポキシ基が脂肪族、芳香族又は複素環鎖により支持されている化合物か

らなる群から選択されることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項13】 カチオン重合が可能な少なくとも1種のモノマー又はプレポリマーと光開始剤とを混合し、得られた混合物を化学線又は β -線に暴露することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項14】 反応混合物を薄層にした後に放射線に暴露することを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】 光開始剤の使用量が、モノマー又はプレポリマーの重量に対して $0.01 \sim 15$ 重量%であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項16】 重合反応に対する溶媒中の溶液の形態で光開始剤を使用することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項17】 不活性溶媒が、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、 γ -ブロモラクチン、モノー、ジー、トリエチレン又はプロピレングリコールのエーテル-エステル、モノー、ジー、トリエチレン又はプロピレングリコールのエーテル-アルコール、フタル酸又はクエン酸のエステルからなる群から選択されることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】 重合に対して反応性である化合物からなる溶媒又は希釈剤の存在下で反応を実施することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項19】 反応性化合物が、モノー、ジー、トリエチラエチレン又はプロピレングリコールのビニルモノー及びジエーテル、トリビニルエーテルトリメチロールプロパン及びジメタノールシクロヘキサンのジビニルエーテル、N-ビニルビロドン、プロピレンカーボネートの2-ブロペニルエーテルからなる群から選択されることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 光増感剤を反応混合物に添加することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項21】 光増感剤が、アントラゼン、ジフェニル-9, 10-アントラゼン、ペリレン、フェノチアジン、テトラゼン、キサントン、チオキサントン、イソブロビルチオキサントン、アセトフェノン、ベンゾフエノン、1, 3, 5-トリアリール-2-ビラゾリン及びそれらの誘導体、特にアルキル、オキサ-又はアザアルキル基により芳香族核上に置換されている誘導体からなる群から選択されることを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項22】 反応混合物が、フリーラジカル重合し得る少なくとも1種のモノマー又はプレポリマーと、化学線若しくは β -線又は加熱下でフリーラジカル重合開始剤を放出し得る化合物を含むことを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項23】 請求項1に記載の化合物の存在下で、ポリマーを化学線又は β -線に暴露することを特徴とす

る、酸に感受性の基を有するポリマーの溶解性を変性する方法。

【請求項24】 ポリマーが第三アルコール単位のエステル又はアリールエーテルの単位を含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項25】 ポリマーが、*tert*-ブチルポリアクリレート、*tert*-ブチルボリタコネート、ボリ(*tert*-ブチキシカルボニルオキシスチレン)、ボリ(*tert*-ブチキシスチレン)からなる群から選択されることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】 フォトレジストの化学的増幅に使用することを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項27】 式(I.II)、(V.I)、(IX)、(X.V)または(XV.III)のひとつを有する化合物を用いて実施することを特徴とする請求項23に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イオン性化合物(ionic compound)、その製造法、並びにモノマー及びプレポリマーのカチオン重合もしくは架橋用又はフォトレジストとして使用できる特定のポリマーの溶解バラメーターの変用光開始剤としてのその使用に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 カチオンタイプのメカニズムを含む重合は多くの利点を有する。具体的に言えば、こうした重合は、低温でも速やかに進行し、モノマーの反応率が高く、そしてラジカル重合やアニオン重合に比較して、大気汚染物(例えば酸素)に対する感受性が低い。

【0003】 脂環式エポキシ官能基を有するモノマー、プレポリマー、およびポリマー、ならびにそれらのビニルエーテルは、例えばペイント、ワニス、インキ、接着剤、および粘着防止支持体(antiladesive support)等の工業において益々使用されるようになってきている。さらに、ビニルエーテルは一般に、アクリレートやメタクリレートとは異なって無毒性のようである。エポキシタイプまたはビニルエーテルタイプのモノマーおよびプレポリマーは種々の方法により重合できるが、特に好ましいのはカチオン重合である。

【0004】 カチオン重合触媒は一般に、ブレンステッドHX(プロトン供与体)という意味で酸として、あるいはルイス酸(電子対の受容体)という意味で酸として考えられ、このとき後者は、プロトンの供給源である助触媒の存在下で作用する。これらの酸は、モノマーまたは生長しつる高分子鎖によって運ばれるカチオン性化学種を確実に安定化させるに足る強さでよく、このことは、対応するアニオンX⁻ができるだけ低い求核力を有していないなければならない、ということを意味している。カチオン重合触媒として最も普通に使用されている

ブレンステッド酸は、CF₃SO₃H、HClO₄、HBF₄、HPE₆、HA₅F₆、およびSbF₆である。これらの酸は、開始および生長速度と最高分子量の得られやすさに関して、以下のように分類される。

CF₃SO₃H < HClO₄ < HBF₄ < HPE₆ < HA₅F₆ < SbF₆

【0005】 ごく最近では、ビス(パーグルオロアルキルスルホニル)イミド(Kosharらによる米国特許第4,031,036号)またはビス(パーグルオロアルキルスルホニル)メタン(Allenらによる米国特許第3,632,843号)等の酸の性質を有する化合物も使用されている。

【0006】 重合触媒のその場製造(in situ preparation)は多くの利点を有していることが知られている。実際、モノマーの架橋反応を触媒することのできる酸をその場で製造することにより、流体モノマーまたはプレポリマー(熱可塑性物質または溶液)を得ることができ、そして例えれば単に放射線処理によってその最終特性を付与することが可能となる。この技術は、インキ、ペイント、接着フィルム、および粘着防止フィルムに対して極めて有用である。さらに、塩から酸をその場で製造するという手法を使用すれば、多くの場合、対応する塩より腐食性の高い酸化合物を塩の形で貯蔵したり取り扱ったりしなくてよい、という点にも注目すべきである。

【0007】 触媒は、熱処理によってその場で製造することができる。例えれば、ビス(パーグルオロアルキルスルホニル)イミド(Kosharらによる米国特許第4,031,036号)のアンモニウム塩もしくは金属塩、あるいはビス(パーグルオロアルキルスルホニル)

メタン(Allenらによる米国特許第3,632,843号)のアンモニウム塩もしくはアンミン塩を使用して、これらをその場で加熱することにより対応するビス(パーグルオロアルキルスルホニル)イミドまたはビス(パーグルオロアルキルスルホニル)メタン(これらが触媒として作用する)を得ている。しかしながら“潜在性(latent)”と呼ばれるこれらの触媒は、酸の生成を起こさせるために高温で長時間の加熱が必要であること、そしてこの酸生成が漸進的であって開始時に完全には起らないことから、ごく限られた関心しか寄せられない。こうした触媒を使用すると、反応速度が遅く、また得られるポリマーは、分子量、多分散性、および着色に関して低品質である。

【0008】 酸触媒はさらに、適切な塩に化学線(例えれば、その波長が紫外線、可視光線、γ線、およびX線に対応する光子)あるいはβ線(電子のビーム)を照射することによって、その場で製造することもできる。このような塩は、強い触媒活性をもつ対応した酸を放出させる化学線またはβ線の作用の下で化学的に不安定であり、光開始剤と呼ぶことができる。このようなプロセス

のも利点は多い。すなわち、放射線による触媒の放出は速やかではほぼ完全に起こり、その結果、連鎖生長が同時に始まり、したがって分子量 (masses) の分布がより均一となり、多分散性はより小さく機械的特性はより良好となる。重合は比較的低い温度で行うことができ、このため得られる物質の分解や着色が妨げるだけではなく、溶媒を使用するときや、反応混合物が可塑剤として最終物質中に保持するように意図された揮発性添加剤を含有しているときに気泡の形成が防げられる。

【0009】米国特許第5,554,664号はエネルギーの作用下で活性化することができる塩を記載しており、該塩においてカチオンはアレンをベースとする芳香族化合物又はベンタジエニル配位子と遷移金属を含む有機金属カチオン、遷移金属を含むヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム及びカルボニウムカチオンから選択される少なくとも1個のカチオンを含み、アニオンの数はカチオンの電化を中和するに十分であり、アニオンはアルキル基またはアリール基が場合により過フッ素化もしくは高度にフッ素化されているトリス (アルキルスルホニルメチド)、ビス (アルキルスルホニルメチド)、トリス (アリールスルホニルメチド) 又はビス (アリールスルホニルイミド) 塩である。純単金属の塩、ジアゾニウム塩及びアンモニウム塩は含まない。これらの塩はオレフィンのカチオン重合用光開始剤として使用することができる。

【0010】フォトレジストを構成しているフィルム中に含まれている樹脂を分解するため、化学線によって生成される酸を使用することも知られている。この方法は、ごく少量のプロトンが、高分子鎖の一部である基 (例えば tert -ブチル基等の、第三アリールから誘導される基を含んだエスチルなど) の分解を触媒するという化学的増幅 (chemical amplification) を伴ったフォトレジストに対して特に効率的である。したがってこの方法を用いれば、化学線に曝露される樹脂の溶解パラメーターを変えることができ、マイクロエレクトロニクスで使用されるような選択的マスキング操作やエンゲレーピング操作を施すことができる。

【0011】本発明者は、ポリマーのカチオン重合又は変性に良好な触媒であるとされている酸を化学線または β 線の作用下で生成できる新規イオン性化合物を見いだした。

【0012】したがって本発明の目的は、新規系列のイオン性化合物、その製法、並びにモノマーのカチオン重合もしくは架橋用又は例えばフォトレジストとして使用する場合のポリマーの変性用光開始剤としてのその使用を提案することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明のイオン性化合物は、少なくとも1個の $\text{A}^+ \text{X}^-$ 基を含み、

$-\text{A}^+$ が、ビアリールヨードニウム基、アリールスルホ

ニウム基、アリールアシルスルホニウム基、ジアゾニウム基及び炭素原子数4~12の少なくとも1つの不飽和環と錯形成した遷移金属を含む有機金属カチオンからなる群から選択されるカチオン基であり、該カチオン基は場合によりポリマー鎖の一部でもよく: $-\text{X}^+$ が、イミド塩アニオン $[\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 、 $[\text{RC}_2\text{H}_2\text{OSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ もしくは $[(\text{RF})_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 、またはメチリドアニオン $[\text{FSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 、 $[\text{RC}_2\text{H}_2\text{OSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ もしくは $[(\text{RF})_2\text{CHOSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ であり、式中、 I^- Q^- は、
 $- \text{H}^-$ 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、または CN^- ;
 $- 1 \sim 30$ 個の炭素原子を有するアルキル基;
 $- 6 \sim 30$ 個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール基、又はアリールアルキル基;
 $- \text{基R}'\text{F}^-$ 、基 $\text{R}'\text{FSO}_2^-$ 、基 $\text{R}'\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2^-$ または基 $(\text{R}')_2\text{CHO}-\text{SO}_2^-$ であり、
 $2) \text{R}'\text{F}$ もしくは $\text{R}'\text{F}$ は、 X^+ がメチリドアニオンであるときは、フッ素、 $1 \sim 30$ 個の炭素原子を有するバーハロアルキル基、 $2 \sim 30$ 個の炭素原子を有する (バーハロアルキル) アルコキシ基、 $3 \sim 30$ 個の炭素原子を有する過ハロゲン化循環式基 (O と N から選ばれるハテロ原子を含んでいてもよく、及び/又は、少なくとも1つのバーハロアルキル鎖を有していてもよい)、および $6 \sim 30$ 個の炭素原子を有する過ハロゲン化アリール基からなる群から独立して選択されるか; 又は
 $3) \text{R}'\text{F}$ は $\text{R}'\text{F}$ と一緒にになって、 $2 \sim 8$ 個の炭素原子を有する過フッ素化直鎖アルキレン基から選択される二価基を形成するか; 又は

$4) \text{X}^+$ がメチリドアニオンであるとき、 $\text{R}'\text{F}$ と $\text{R}'\text{F}$ 又は $\text{R}'\text{F}$ は F と一緒にになって、 $2 \sim 8$ 個の炭素原子を有する過フッ素化直鎖アルキレン基から選択される二価基を形成することを特徴とする。

【0014】アニオン X^- の特に有利な例としては、スルホニイド塩のアニオン $[\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 及び $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ が挙げられ、式中、 $\text{R}'\text{F}$ 基は、 F^- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{O}^-$ 又は炭素原子数1~10のペルフルオロアルキル基 (好ましくは CF_3^- 、 C_2F_5^- 、 C_4F_9^- 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}^-$ 、および $\text{C}_{10}\text{F}_{21}^-$) である。

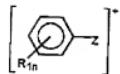
【0015】また、スルホニイド塩のアニオン $[\text{FSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ 及び $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ も挙げられ、式中、 $\text{R}'\text{F}$ は、 F^- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{O}^-$ 又は炭素原子数1~10のペルフルオロアルキル基 (好ましくは CF_3^- 、 C_2F_5^- 、 C_4F_9^- 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}^-$ 、および $\text{C}_{10}\text{F}_{21}^-$) であり、 Q^- は、水素、 FSO_2^- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{SO}_2^-$ 、

多くとも30個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、またはアリールアルキル基；2～8個の炭素原子を有するバーフルオロアルキルスルホニル基（好ましくはC₃F₃S O₂—、C₂F₅S O₂—、C₄F₉S O₂—、C₆F₁₃S O₂—、およびC₈F₁₇S O₂—）；および1～2個の炭素原子を有するバーフルオロアルキル基（好ましくはC F₃—、C₂F₅—、C₄F₉—、C₆F₁₃—、C₈F₁₇—、およびC₁₀F₂₁—）；からなる群から選ばれ、あるいはQとR'は一緒にになって、1～8個の炭素原子を有する二価過フッ素化直鎖アルキレン基を形成する。

【0016】上記アミニのうちでは、(F S O₂)₂N—、(F S O₂)₂C—、(F S O₂)₂CH—、(C F₃CH₂O S O₂)₂N—、[(C F₃)₂CH O S O₂]₂N—、(C F₃CH₂O S O₂)₂CH—、[(C F₃)₂CH O S O₂]₂C—、[(C F₃)₂CH O S O₂]₂CH₂—、[(C F₃)₂CH O S O₂]₂C F₃—、[F S O₂N S O₂C₂F₅]—、[F S O₂N S O₂C₂F₅]—、[(C F₃)₂CH O S O₂N S O₂C₂F₅]—、[(C F₃)₂CH O S O₂N S O₂C₂F₅]—及び[(C F₃)₂CH O S O₂N S O₂C₂F₅]—から構成される群から選択されるものが有利である。

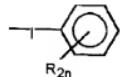
【0017】本発明の化合物はモノマー形態をとることができ。その場合、該化合物は化合物A'X—として定義され、式中、Xは上記と同義であり、カチオンA'は式：

【化10】



により表され、式中、Zは、
—アリールヨードニウム基：

【化11】



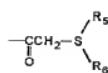
—スルホニウム基：

【化12】



—アシルスルホニウム基：

【化13】



—ジアゾニウム基：

【化14】

N=N-R₈

—有機金属基：

【化15】



から構成される群から選択され、式中、R_{1n}は同一又は異なり、アリール基の任意の遊離炭素原子に結合した1～4個、好ましくは1～2個の基を表し、R_{2n}は同一又は異なり、アリール基の任意の遊離炭素原子に結合した1～4個、好ましくは1～2個の基を表し、R_{1n}、R_{2n}及びR₃～R₈は、

— 炭素原子数1～30の直鎖又は分枝鎖アルキル又はアリールアルキル基；

— 炭素原子数1～30のアルケニル基；

— 総合核をもつものを含めた炭素原子数6～30のアリール又はアルキルアリール基；

— オキサアルキル、チアアルキル、ホスファアルキル、オキサアルキレン、チアアルキレン、チアアルキル、ホスファアルキレンから構成される群から選択される炭素原子数1～30の基；

— いずれも硫黄又はリン原子に酸素を付加することにより得られるスルホキシド、スルホン、ホスフィンオキシド、ホスホネート基等の炭素原子数1～30の基；

— O、N、S及びPから構成される群から選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含む芳香族又は脂環式複素環基；

30 — -NO₂、-CN、-OH、-Cl、-Br、-I、-F；から独立して選択されるか、あるいは

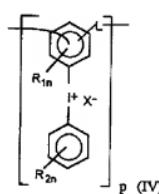
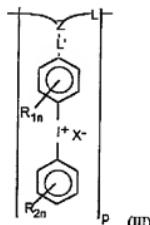
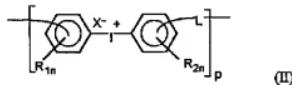
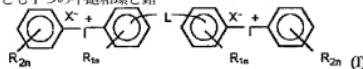
— R_{1n}から選択される2個の置換基及び/又はR_{2n}から選択される2個の置換基、又は置換基R₃及びR₄、又は置換基R₅及びR₆は一緒にになってこれをもつ基と共に環を形成する二価基を形成し、該二価基は、炭素原子数1～18の直鎖アルキレン基、場合により好ましくは炭素原子数1～10のアルキル、オキサアルキル又はアルケニル基から構成される群から選択される少なくとも1個の置換基をもつベンゾピラジカル、式：-R'—(O C H₂ C H₂)_q—O R'—又は-R'—[O C H(C H₃) C H₂]_q—O R'—（式中、R'はH又は炭素原子数1～18の直鎖アルキレン基であり、1≤q≤22である）により表されるオキサアルキレン基から構成される群から選択される。

【0018】好ましいモノマー化合物は、置換基R_{1n}、R_{2n}及びR₃～R₈が炭素原子数1～18の直鎖アルキル基、2-エチルヘキシル、フェニル、式：R—(O C H₂ C H₂)_y—又はR—[O C H(C H₃) C H₂]_y—（式中、RはH又は炭素原子数1～18の直鎖アルキル基であり、1≤y≤22である）で表されるオキサアルキル

50 あり、1≤y≤22である。

から構成される群から独立して選択される化合物である。

【0019】本発明の化合物は複数のイオニウム単位を含むポリカチオン部分 (A^+)_p と、化合物の電気中性を確保するために十分な数のアニオン X^- から構成されるポリイオンオリゴマー又はポリマーの形態でもよく、オニウム単位はアリールヨードニウム、アリールスルホニウム、アリールアシルスルホニウム、ジアゾニウム及び炭素原子数4~12の少なくとも1つの不飽和環と錯



【0021】のうちの1つにより表され、式中、
a 1) R_{1n} 及び R_{2n} は上記と同義であり；

a 2) L' は、1~18個の炭素原子を有する直鎖状アルキレン基；非置換または置換されているフェニレン基；式 $R' - (OCH_2CH_2)_q - O - R'$ または $-R' - [OCH(CH_2CH_2)]_q - O - R'$ (式中、 R' は0~18個の炭素原子を有する直鎖状アルキレン基であり、 $1 \leq q \leq 22$ である) を有するオキサアルキレン基； $-O - S - S - > C > O$ ；シロキサン基； $-R' - O - [Si(R)_2O]_r - R'$ または $-O - [Si(R)_2O]_r -$ [式中、 $1 \leq r \leq 40$ であり、 R' は上記と同じ意味を有し、 R は、1~18個の炭素原子を有する直鎖基、2-エチルヘキシル基又はフェニルである(好ましくは、 $R = CH_3$ またはフェニルである)] からなる群から選ばれる二価基又は2つの非結合アリール基の2つの炭素原子間の直接結合を表し；

a 3) L は、 L' に関する上記 a 2) において定義した基から選ばれる二価の基であるか；あるいは L は、非イオン性であるか又は化学線の作用に対して感受性ではないイオン性基を有する少なくとも1つのモノマー単位

形成した遷移金属を含む有機金属カチオンからなる群から選択される。

【0020】本発明による特定群のポリイオン性化合物は、 A^+ 単位を含むカチオン部分がカチオン部分の電荷を中和するために十分な数の上記アニオン X^- と結合したポリヨードニウム塩を含み、該塩は下式 (I)、(I I)、(I I I)、または (I V) :

【化16】

からなるセグメントであり(この場合においては、 L は活性イオン基間の平均スペースを表している)；

a 4) p は反復構造単位の数であって、 $2 \leq p \leq 100$ 0 であり；

a 5) Z は、 CH_3 、 CR 、 N 、 SiR 、または $-SiRO_2$ であって、このとき R は、1~18個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、2-エチルヘキシル基、およびフェニル基から選ばれ；そして

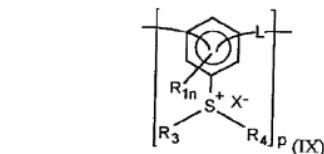
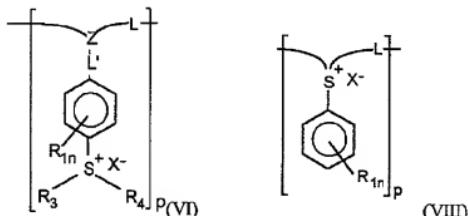
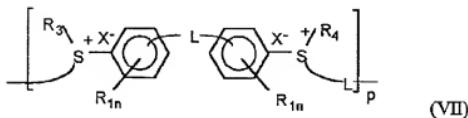
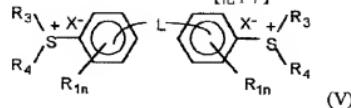
a 6) X は前記にて定義したとおりである。

【0022】ポリヨードニウムタイプの化合物の中では、置換基 R_{1n} と R_{2n} が、1~18個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、および式 $R - (OCH_2CH_2)_y -$ (式中、 R は1~18個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基であって、 $1 \leq y \leq 22$ である) を有するオキサアルキル基からなる群から独立的に選ばれるような化合物が特に好ましい。

【0023】本発明のポリヨードニウム化合物が式 (I) または (I I) のうちの一方を有している場合、ポリヨードニウム化合物は、ダイマーまたはポリマー鎖

中にヨードニウムイオン基を含んだポリマーという形をとっている。

【0024】ポリヨードニウム化合物が式(I-III)または(I-V)のうちの一方を有している場合、ポリヨードニウム化合物は、ヨードニウムイオン基がぶら下がり置換基によって拘わされているポリマーという形をとっている。



【0026】のうちの1つにより表され、式中、
 b1) R_{1n} は、同一または異なり、アリール基の任意の遊離炭素原子に結合した1~4個、好ましくは1~2個の基であり、置換基 R_{1n} やび置換基 R_3 と R_4 は、
 - 1~30個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基もしくはアリールアルキル基；
 - 1~30個の炭素原子を有するアルケニル基；
 - 6~30個の炭素原子を有するアリール基もしくはアルキルアリール基であって、縮合核を有するものを含む；
 - 1~30個の炭素原子を有していて、オキサアルキ

40 ル基、チアアルキル基、ホスファアルキル基、オキサアルキレン基、チアアルキレン基、チアアルキレン基、およびホスファアルキレン基からなる群から選ばれる基；

- 1~30個の炭素原子を有していて、スルホキシド基、スルホン基、ホスフィンオキシド基、またはホスホネート基（これらの基はいずれも、イオウ原子またはリン原子への酸素の付加によって得られる）を含んだ基；
 - O、N、S、およびPからなる群から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含んだ芳香族または脂環式の複素環基；および

— $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、
 — F ：から独立的に選ばれるか、あるいは同一原子上の基 R_3 と R_4 および／または R_{1a} から選ばれる 2 つの置換基は一緒になって二価の基を形成し、この二価の基が、それらを有している基と一緒にになって環を構成し、このとき前記二価の基は、1～18 個の炭素原子を有する直鎖状アルキレン基；場合により好ましくは 1～10 個の炭素原子を有するアルキル基、オキサアルキル基、およびアルケニル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基を有するベンゾピラジカル；および式 $\text{R}' - [\text{OCH}_2\text{CH}_2]_q - \text{O} - \text{R}'$ — または $= \text{R}' - [\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_q - \text{O} - \text{R}'$ — (式中、 R' は 0～18 個の炭素原子を有する直鎖状アルキレン基であり、 $1 \leq q \leq 22$ である) を有するオキサアルキレン基；からなる群から選ばれ；
 b 2) L' は、上記 a 2) において定義した意味を有し；
 b 3) L は、上記 a 3) において定義した意味を有し；
 b 4) p は、反復構造単位の数であって、 $1 \leq \text{p} \leq 1000$ であり；
 b 5) Z は、 CH 、 CR 、 N 、 SiR 、または $-\text{S} \text{iR}_3$ であって、このとき R は、1～18 個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、2-エチルヘキシル基またはフェニル基であり；そして

b 6) X は、前記にて定義したとおりである。

【0027】置換基 R_{1a} 、 R_3 、および R_4 が、1～18 個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、および式 $\text{R} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y - \text{R}$ — または $\text{R} - [\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_y - \text{R}$ — (式中、 R は 1～18 個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基であって、 $1 \leq y \leq 22$ である) を有するオキサアルキル基からなる群から選ばれるようなポリスルホニウム化合物が特に好ましい。

10) 【0028】本発明のポリスルホニウム化合物が式 (V)、(VII) または (VIII) のうちの 1 つに相当する場合、その化合物は鎖中にイオン性基を含んだポリマーという形をとっている。

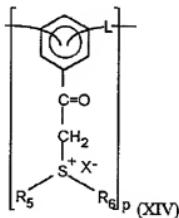
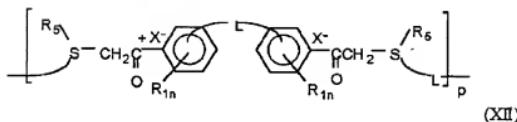
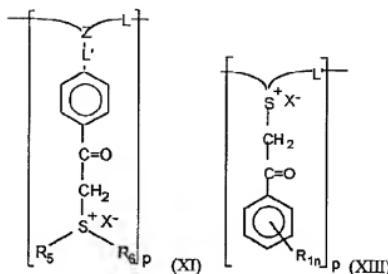
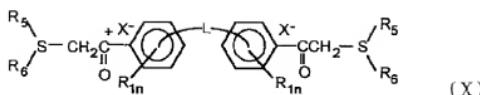
【0029】ポリスルホニウム化合物が式 (VI) または (IX) のうちの 1 つで示される場合、その化合物は、イオン性基が側基によって担われているポリマーという形をとっている。

【0030】本発明による別の群のポリイオン性化合物は、少なくとも 2 個の A^\bullet 単位を含むカチオン部分がカチオン部分の電荷を中和するために十分な数の上記アニオン X^- と結合したポリスルホニウム塩を含み、該塩は下式 (X)、(XI)、(XII)、(XIII)、または (XIV) :

【化18】

25

26



【0031】のうちの1つに対応し、式中、
c 1) R_{1n}は、上記b 1)において定義した意味を有し、置換基R₅とR₆は、上記b 1)において定義した置換基R₃およびR₄と同じ意味を有し；

c 2) L'は、上記a 2)において定義したのと同じ意味を有し；

c 3) Lは、上記a 3)において定義した意味を有し；

c 4) pは反復構造単位の数であって、1≤p≤100であり；

c 5) Zは、上記a 5)において定義した意味を有し；そして

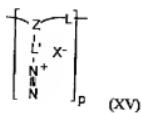
c 6) Xは、前記にて定義したとおりである。

【0032】ポリアシルスルホニウム化合物の中では、置換基R_{1n}、R₅、およびR₆が、1～18個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、および式R-(OCH₂CH₂)_y-（式中、Rは1～18個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基であって、1≤y≤22である）を有するオキサアルキル基からなる群から選ばれるような化合物が特に好ましい。

【0033】本発明による第4群の化合物は、カチオン部分A P⁺が次式(XV)によって表わされるポリジアソニウムである塩を含む。

【0034】

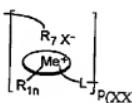
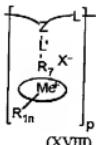
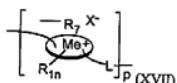
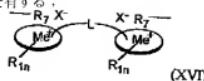
【化19】



【0035】(式中、

d 1) L'は前記a 2) 項で述べた意味を有する；

d 2) Lは前記a 3) 項で述べた意味を有する；



【0037】(式中、

e 1) R1nは前記b 1) 項で述べた意味を有し、その置換基R7は下記：

- 炭素原子が1~30個の線状もしくは分枝状アルキルまたはアリールアルキル基；
- 炭素原子が1~30個のアルケニル基；
- 炭素原子が6~30個のアリールまたはアルキルアリール基で、縮合核を有する該基も含む；
- オキサアルキル、アザアルキル、チアアルキル、ホスファアルキル、オキサアルキレン、アザアルキレン、チアアルキレン、ホスファアルキレンより成る群から選ばれる炭素原子が1~30個の基；

- スルホキシド基、スルホン基、ホスフィンオキシド基、ホスホネート基を包含し、これらの基がすべて硫黄またはリン原子に酸素を付加することにより得られる炭素原子が1~30個の基；

- O、N、SおよびPより成る群から得られる少なくとも1種のヘテロ原子を含む芳香族または脂環式複素環式基；

- -NO、-CN、-OH、-Cl、-Br、-I、-F；

e 2) L'は前記a 2) 項で述べた意味を有する；

e 3) Lは前記a 3) 項で述べた意味を有する；

d 3) pは繰返し単位の数、 $1 \leq p \leq 1000$ を表わす；

d 4) Xはさきに規定したアニオンを表わす。)

本発明による第5群の化合物は、下式の1つによって表わされる有機金属ポリオニウム (polyonium) 化合物を含む。

【0036】

【化20】

e 4) pは繰返し単位の数、 $2 \leq p \leq 1000$ を表わす；

e 5) Zは前記a 5) 項で述べた意味を有する；

e 6) Xは前記意味を有する；

e 7) Mは周期律の分類中第3~第12欄、(第3~第6列)の遷移元素から選ばれる遷移金属を表わす。)から選択される。

【0038】カチオン部分が有機金属ポリカチオンである化合物の例にはフェロセニウム単位を含むポリマー(とくにビニルフェロセン単位、ポリアルキルベンゼン鉄シクロベンタジエン単位を含むポリマー)、ニッケロセニウム単位を含むポリマーおよびトリカルボニルマンガニシクロベンタジエン単位を含むポリマーがある。

【0039】ポリマー型化合物のうちでは、 $2 \leq p \leq 3$ のものが好ましい。

【0040】本発明のイオン性化合物 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ は既して非溶性である。したがって、水または水/精質アルコール(メタノール、エタノール、プロパンノール)混合物中、 X^- が親水性アニオンである可溶塩 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ と、 A^+ が高親水性カチオンである水溶性化合物 $A_1^+ X^-$ とのメタセシス反応を行う方法により該化合物を調製することができる。

【0041】 A^+ が上記に定義したようなヨードニウ

ム、スルホニウム、アシルスルホニウム、ジアゾニウムカチオン又は有機金属カチオンを表す可溶塩 $A^+ X^-$ と、 $(A^+)_p$ が上記に定義したようなポリヨードニウム、ポリスルホニウム、ポリアシルスルホニウム、ポリジアゾニウムポリカチオン又は有機金属ポリカチオンを表す可溶塩 $(A^+ X^-)_p$ は、アニオン X^- がヒドロキシド、クロリド、ブロミド、ヒドロゲンスルフェート、ジヒドロゲンホスフェートまたはメチルスルホネートから選ばれる塩から選ぶのが好ましい。これらアニオンは水または軽質アルコールに極めて溶けやすいので、溶解度を高める。

【0042】水または水／アルコール混合物に可溶な化合物 $A_1^+ X^-$ は、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、カルシウムまたはマグネシウムのスルホニミドおよびスルホニルメントルから選ぶのが好ましい。いうまでもなくカチオンの選択は入手しやすさおよび溶解性を生じるに必要な最低限の親水性によって決まる。

【0043】 X_1 がクロリド、ブロミド、アルキルスルホネート、アルコキシルスルホネートまたはアリールスルホネートである塩 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ から本発明の化合物 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ を製造し、そのナトリウム塩 $N_a X^-$ またはカリウム塩 $K X^-$ が通常の溶剤に不溶である場合には、 $N_a X^-$ または $K X^-$ の存在下で反応を行なうと有利である。これらの塩は平均極性の溶剤にもかなりよく溶けるので、本発明のイオン性化合物が溶浴に維持されている間に、 $N_a C_1^-$ や $K B_1^-$ のような不溶性塩は沈殿する。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、THF、ホルムート、メチルもしくは酢酸エチルのようなエステルを挙げることができる。

【0044】たとえば、イオン交換樹脂を利用する方法または選択的沈殿法のような任意の他のイオン交換法を使用できることに留意する必要がある。

【0045】驚くべきことに、フルオロスルホニル $F S_0^-$ 基をもつ化合物は化学線に感受性のカチオンの存在下で安定であり、放出された酸はカチオン種により重合又は架橋反応を開始するよう作用することを本発明者らは見いだした。更に、負電荷が $F S_0^-$ 基上に非局在化しているアニオンは、通常の溶媒に対する対応する塩の顕著な溶解度を誘導することができ、ペルフルオロアルキル基で得られると同様にできることが判明した。他方、ペルフルオロアルキル基の代わりに1個以上の $F S_0^-$ 基を含むアニオンは分子量が低いため、より低分子量フラクションで活性である。工程は収率の低い化学的フッ素化法を必要としないので、費用の点で有利である。

$R^- - C H_2 O - S O_2^-$ 及び $(R^-)_2 C H O - S O_2^-$ 基（式中、 R^- はフルオロアルキル基を表す）を含む化合物でも重合中に同一の溶解性及び活性が認められた。驚くべきことに、 $R^- - C H_2 O - S O_2^-$ 又は $(R^-)_2 C H O - S O_2^-$ 基の炭素-酸素結合は、炭化水素化スル

ホン酸エステル（ $R^- C H_2 O - S O_2^-$ ）で観察される状態とは対照的に、加水分解の間安定である。更に、 $R^- - C H_2 O - S O_2^-$ 及び $(R^-)_2 C H O - S O_2^-$ 基を含むアニオンは、工業的に製造されている対応するハロゲン化アルコール $R^- C H_2 O H$ 及び $(R^-)_2 C H_2 O H$ の作用により $- S O_2^- F$ 又は $- S O_2^- C I^-$ 誘導体から容易に得られる。 $C F_3 S O_2^-$ 基をもつ類似化合物に比較すると、 $F S O_2^-$ 基をもつ化合物は塗料技術で重要な要素であるフッ化物の保護層を形成するので、アルミニウム等の金属に対して低腐食性である。 $R^- C H_2 O - S O_2^-$ 及び $(R^-)_2 C H O - S O_2^-$ 基は $F S O_2^-$ 基に類似の挙動をもつ。

【0046】更に本発明の目的は、カチオン反応可能なモノマーまたはプレポリマーの重合もしくは架橋触媒またはポリマーの改質用触媒として用いられるブレンステッド酸源を構成する光開始剤としての本発明のイオン性化合物の使用を提案することにある。カチオン反応可能なモノマーまたはプレポリマーの重合もしくは架橋方法は、重合反応を触媒する酸源を構成する光開始剤として本発明の化合物を使用することを特徴とする。

【0047】カチオン反応により重合されるモノマーまたはプレポリマーの重合用光開始剤として本発明の化合物 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ を使用しようとする場合には、モノマーまたはプレポリマーとともに用いる溶剤中の前記化合物の溶解度を増加するよう最終ポリマーに所望の性質に応じて上記基から R_1^- ～ R_8^- 基を選択する。たとえば非置換アルキル基を選択すると低極性媒質中の溶解度をもたらす。オキサ基またはスルホン基を含む基の選択は極性媒質中の溶解度をもたらす。硫黄またはリン原子に酸素を付加することにより得られるスルホキシド基、スルホン基、ホスフィンオキシド基、ホスホネート含む基は、接着性、光沢、酸化またはUVに対する抵抗性に関して、得られるポリマーにすぐれた性状を与えることができる。

【0048】環状エーテルまたはオキエーテル型のモノマーとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシードル、ブチレンオキシド、オクチレンオキシド、グリシジルエーテルおよびエステル（たとえば、グリシジルメタクリレートまたはアクリレート、フェニルグリジルエーテル、ビスフェノールAのジグリジルエーテルまたはそのフッ素化誘導体）、炭素原子が4～15個の環状エターレル（たとえばジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキセパンを挙げることができる）。

【0049】ビニル化合物のうちで、ビニルエーテルはカチオン重合に対して感受性の高いモノマー中の極めて重要な一群を構成する。例として、ビニルエチルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテ

ル、オクタデシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタジオールモノビニルエーテル、ブタジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、分子量が150～5000のポリTHFジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテルを挙げることができる。

【0050】 $(\Phi_5 P)_z R_2 C_12$ のような触媒の存在下で対応するアリルエーテルの異性化によって好適に得られる1個以上の $CH_3 C=CH-O-$ 基を含むメチルビニルエーテルも挙げられる。

【0051】光開始剤としての本発明のポリイオン性化合物の存在下で他のビニル化合物もカチオン重合することができる。例えば、1, 1-ジアルキルエチレン（たとえばイソブテン）、ビニル芳香族モノマー（たとえばスチレン、 α -アルキルスチレン、たとえば α -メチルスチレン、4-ビニルアニソール、アセナフテン）、N-ビニル化合物（たとえば、N-ビニルビロドリンまたはN-ビニルスルホアミド）が挙げられる。

【0052】プレポリマーとしては、脂肪族鎖、芳香族鎖または複素環式鎖によってエボキシ基が保持される化合物、たとえば3～15個のエチレンオキシド単位でエトキシ化されるビスフェノールAのグリジルエーテル、ビニルシクロヘキセンオキシドの存在下で、ジアルキル、アルキルアリールまたはジアリールシリコサンとメチルドロゲンシロキサン（methyl hydroxyl oxane）とのコポリマーのヒドロシリル化によって得られるエボキシシクロヘキセンエチル型の側基を有するシリコサン、トリエトキシンまたはトリメキシシラプロビルシクロヘキセンオキシドから得られるゾルゲル型の縮合物、ブタジオールモノビニルエーテルおよび官能性が2個以上のアルコールと脂肪族または芳香族モノマーはトリソイソシアートとの反応生成物を含むウレタンを挙げることができる。

【0053】本発明による重合法は、カチオン重合可能な少なくとも1種のモノマーまたはプレポリマーを少なくとも1種の本発明のイオン性化合物 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ と混合する第1段階と、得られた混合物を化学線または β 線に暴露する第2段階を含む。反応混合物は、厚さが5mm未満の薄層、好ましくは厚さが50.0μm以下の薄膜状に成形した後に放射線に曝露するのが好ましい。反応時間は試料の厚さおよび、活性な λ 波長における源の出力によって決まる。反応時間は、試料が放射線源の前を通過する3.00m/分～1cm/分の速度に

よって決まる。1層を塗布して、それを放射線で処理する操作を何回も繰返すことによって5mmよりも厚い最終生成物層を得ることができる。

【0054】概して、光開始剤の使用量は、モノマーまたはプレポリマーの重量に対して0.1～15重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

【0055】本発明のイオン性化合物 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ は、溶剤の不在下、たとえば、塩が可溶または容易に分散可能である液状モノマーを重合したい場合に光開始剤として使用することができる。このように使用すると、溶剤に関連する問題（毒性、引火性）を解決できるので特に有利である。

【0056】本発明のイオン性化合物 $A^+ X^-$ 又は $(A^+ X^-)_p$ は、特に重合または架橋すべき混合物が高粘度を有する場合に、直ちに使用できかつ容易に分散可能で、重合に対して不活性の溶剤中に均質溶液の形の光開始剤として用いることができる。

【0057】不活性溶剤の例として、アセトン、メチルエチルケトンやアクリロニトリルのような揮発性溶剤を挙げることができる。これら溶剤は単に重合または架橋すべき生成物を希釈する（特にプレポリマーの場合には生成物を低粘度にする）ために使用される。重合または架橋後乾燥によって該溶剤は除去される。不揮発性溶剤を挙げることもできる。不揮発性溶剤も、重合または架橋しようとする生成物を希釈し、本発明の塩 $A^+ X^-$ を光開始剤として用いる場合にはこれを溶解させるために使用されるが、不揮発性溶剤はさらに形成される物質中に残留して、可塑剤として働く。例えば、プロピレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、モノ、ジ、トリエチレンまたはプロピレングリコールのエーテル-エステル、モノ、ジ、トリエチレンまたはプロピレングリコールのエーテルアルコール類、フタル酸もしくはクエン酸エステル等の可塑剤を挙げることができる。

【0058】本発明の別の態様によれば、重合に対して反応性の化合物を溶剤または希釈剤として使用することができます、前記化合物は低分子量および低粘度を有し、重合可能なモノマーとして働くと同時に併用する高粘性モノマーまたはプレポリマーの溶剤もしくは希釈剤として働く。反応後、溶剤として用いられたこれらモノマーは最終的に得られる高分子網状組織の一部をなし、その一体化は二官能性モノマーが存在する場合よりも大きい。照射後に得られる物質には、低分子量および網状な蒸気圧を有する生成物または該ポリマーが接触する物体を汚染しやすい生成物は存在しない。例えば、反応性溶剤は、モノ、ジ、トリ、テトラエチレンおよびプロピレングリコールのビニルモノーおよびジエーテル、N-メチルビロドリン、たとえば米国ニュージャージー州のISPからPECという商品名で市販されているプロピレンカーボネートの2-プロペニルエーテルから選ぶことができる。

40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95

【0059】反応混合物に照射するために、放射線を紫外線、可視線、X線、γ線、およびβ線から選択ができる。化学線として紫外線を用いる場合には、本発明の光開始剤に、工業装置が発する波長（とくに水銀灯の場合にはλ約300nm）のような光開始剤の吸収の最大値に相当する波長ほど強力ではない波長を用いて効果的に光分解させることを意図する光増感剤を添加するのが有利であろう。このような添加物は公知であって、非限定例としては、アントラセン、ジフェニル-9, 10-アントラセン、ペリレン、フェノチアジン、テトラセン、キサンチン、チオキサンチン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、1, 3, 5-トリアリール-2-ビラゾリンおよびその誘導体、とくに吸収波長を変えることができるアルキル、オキサ-またはアザ-アルキル基によって芳香核に置換される誘導体が挙げられる。イソプロピルチオキサンチンは、本発明のポリヨードニウム化合物を光開始剤として用いる場合に好ましい光増感剤の例である。

【0060】前記の種々の種類の放射線の中、紫外線がとくに好ましい。一方では、紫外線は上記の他の放射線よりも使用しやすい。他方では、光開始剤は概して紫外線に直接感光しやすく、またこの光増感剤はエネルギー差（δλ）が小さい場合にとくに効率がよい。

【0061】本発明のイオン性化合物は、熱又は化学線によって生成されるラジカルタイプの開始剤と併用することもできる。しかして、重合モードが異なる機能を有するモノマー又はプレポリマーの混合物。例えばフリーラジカル重合が可能なモノマー又はプレポリマーとカチオン重合が可能なモノマー又はプレポリマーの混合物を重合又は架橋させるとが可能である。この可能性は、対応するモノマーから生成されるポリマーの単なる混合物により得られる物性とは異なる物性を有する相互浸透ネットワークを生成するために特に有利である。ビニルエーテルは、ラジカル開始によっては全く又は殆ど不活性である。したがって、本発明による光開始剤、遊離基開始剤、ビニルエーテルタイプの少なくとも一つのモノマー、及びアリル基のもののような非活性化二重結合を有する少なくとも一つのモノマーを含む反応混合物中ににおいて、それぞれのタイプのモノマーについて別々の重合を行なうことができる。一方、フマル酸、マレイイン酸、アクリル又はメタクリル酸、イタコン酸のエステル又はアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイイミド及びその誘導体のような電子欠乏モノマーは、電子に富むビニルエーテルの存在下で、ラジカル開始によつて1:1の交差ポリマーを与える電荷移動コンプレックスを形成することが知られている。この化学量論に対してビニルモノマーが始めに過剰であると、純粹なカチオン性の開始によって重合性機能が保持される。遊離基開始剤と本発明によるカチオン性開始剤の混合物の活性作用の設定は、例えば本発明の光開始剤及び選択された

遊離基開始剤が活性である波長、例えばλ=250nmにおける化学線による処理の場合には、二つの反応物質に關して同時にを行うことができる。例としては、開始剤として以下の市販品：Irgacure 184、Irgacure 651、Irgacure 261、Quantacure DMB、Quantacure ITX（いざれも登録商標）を示すことができる。

【0062】また、逐次的に二つの重合モードを使用し、まず製造しやすく且つカチオン開始剤の活性を開始することによりその硬度、接着性、可溶性並びに架橋度を変更できるプレポリマーを形成することも有利であり得る。例えば、熱離解性遊離基開始剤と本発明によるカチオン性光開始剤の混合物により、最初は熱の作用下で、次に化学線の作用下で、逐次重合及び架橋を得ることができる。同様に、遊離基開始剤及び本発明によるカチオン性光開始剤を、前者が、本発明による光開始剤によって生成するものよりも長い波長に対して感光性であるように選択すると、制御可能な2段階で架橋が得られる。遊離基開始剤としては、例えば、365nmの波長における遊離基重合を開始することができる Irgacure 651（登録商標）を挙げることができる。

【0063】本発明の目的は更に、マイクロトグラフで使用するホトレジストの化学的増幅の反応のための本発明のイオン性化合物A-X-又は(A'-X')_pの使用を提案することである。このような使用時には、ポリマーと本発明のイオン性化合物を含む材料のフィルムを照射にかける。照射によって、ポリマーの分解又は転化を触媒する酸HXが形成される。照射されたフィルムの部分におけるポリマーの分解又は転化の後、形成されたモノマー又は転化されたポリマーを除去すると、非露光部分の画像が残る。この特定用途には、イオン性置換基を有するビニル単位を有するポリマー化合物を用いることが有利である。これらの化合物の中では、式(I)によつて示されるポリヨードニウム塩、式(VI)によつて示されるポリスルホニウム塩、式(XI)によつて示されるポリアシルスルホニウム、式(XV)によつて示されるポリジアゾニウム、式(VIII)によつて示される有機金属コンプレックスの塩を示すことができる。光分解の後、これらの化合物によって、非揮発性で、したがつてスルフィドに関する場合には匂いを有しない生成物を得ることができる。本発明の化合物の中で特に好ましいものは、光開始剤として特に有効なポリスルホニウム、フェナシルスルホニウム化合物、及び容易に得ることのできるビニルフェロセニウムのポリマー及びコポリマーである。本発明の化合物の存在下でこのように変性することのできるポリマーの中では、例えば、tert-アルコールのエステル又はアリールエーテル単位を有するポリマー、例えばポリ(フタルアルデヒド)、ビスフェノールAと二酸のポリマー、ポリtert-ブトキシカルボニルオキシステレン、ポリtert-ブトキシ

—*a*—メチルスチレン、ボリジテルーブチルフマレート—*c*—アリルトリメチルシラン及びテルーブチルコールのポリアクリレート、特に、テルーブチルポリアクリレートが示される。他のボリマーは、J. V. CrivelloらのChemistry of Materials 8, 376-381 (1996) に記載されている。

【0064】高い熱安定性を有する本発明のイオン性化合物A⁺X⁻又は(A⁺X⁻)_nは、従来技術の公知の塩と比べて多くの利点がある。

【0065】以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は単に例示に過ぎない。

【0066】実施例1

カリウムビスフルオロスルホニルイミドKN (SO₂F)₂ 1.5 gを含む脱イオン水溶液100mLを0°Cに維持し、ジフェニルヨードニウムクロリド(C₆H₅)₂ICl 1.21 g (1.43×10⁻³mol)を加えた。混合物を遮光下に1時間攪拌した。ジフェニルヨードニウムビスフルオロスルホニルイミド[N(SO₂F)₂]-[(C₆H₅)₂I]⁻に対応する沈殿を濾別し、冷水で洗浄し、減圧乾燥した。収率: 91% (2.78 g)。

【0067】元素分析: H: 2.2%; C: 31.4%; N: 3%; F: 8.24%; S: 14.1%; I: 27.6%。

【0068】実施例2

水素化チウム0.16 gを無水THF 25mLに懸濁した。トリルオエタノール1.53mLを攪拌下に滴下した。反応と水素放出が終了したら溶液を濾過し、0°Cに冷却した。次に、ナトリウムビスフルオロスルホニルイミドNaN(SO₂F)₂ 0.3 gを少量ずつ加えた。25°Cで1時間反応後、フッ化リチウム沈殿を遠心分離した。ロータリーエバボレーターで溶媒を留去し、生成物を水50mLに溶かし、濾過し、ジアリール

ヨードニウムクロリド(C₆H₅)₂ICl 3.2 gを加えた。沈殿を0°Cで2時間遮光下に攪拌し、濾別した後、冷水で洗浄し、減圧乾燥した。7.2 g (収率88%)の[(CF₃CH₂O)₂SO₂N]-[(C₆H₅)₂I]⁻が得られた。

【0069】実施例3

Crivelloら (J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, (1989), 27, 3951-3968) の方法に従

い、アセトニトリルと醋酸の混合物中でヒドロキシトリオキシドベンゼンをオクチルオキシベンゼンと反応させることにより、(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムトルエンスルホネート(C₈-O-ヨードニウムと略称する)の試料を調製した。テトラブチルアンモニウムプロミドの存在下で相転移触媒反応により水/トルエン混合物中でナトリウムフェネートをプロモクタントと反応させることにより、予めオクチルオキシベンゼンを得た。メチルエチルケトン(MEK) 6.0mL中のこの化合物8 gの溶液にカリウムビスフルオロスルホニルイミド3.02 gを加えた。混合物を室温で1時間磁気攪拌し、不溶性カリウムトルエンスルホネートを濾去した。ロータリーエバボレーターに接続するように調整したフラスコに溶液を注ぎ、溶媒を蒸発させた。MEKの最後の痕跡量を真空一次ポンプで除去すると、残渣は粘性油状物の形態であった(8.04g, 9.8%)。取り扱い可能な液体混合物が得られるように、これに等重量のジクロロメタンを加えた。所与の量の混合物を加えて揮発性フラクション(CH₂C₁₂)を蒸発させた後に調整フラスコで溶解度試験を行った。結果を下表に示す。

【0070】

【表1】

| 溶媒 | CH ₂ Cl ₂ | MEK | DVE-3 | CDMDVE | E+DVE-3 1:1 |
|-----|---------------------------------|-----|-------|---------|-------------|
| 溶解度 | □ | □ | S | s > 10% | s > 10% |

| 溶媒 | トルエン | BVE-1 | フォト-1 | PDMS 10 | PDMS 500 |
|-----|------|-------|--------|---------|----------|
| 溶解度 | S | S | c > 1% | s > 2% | s > 1% |

- = 完全混和性
- s = 溶解度-20重量% (w/w)
- c = 相溶性 (光学的可視相の微視的分離の不在)
- DVE 3 = トリエチレンジリコールジビニルエーテル
- BVE-1 = ブタジンオールモノビニルエーテル
- フォト-1 = 化学增幅レジスト用樹脂: ポリ(t-ブートキシカルボキシチレン-コ-シアノエチルアクリレート) 1:1
- PDMS 10 = α , ω -トリメチルシリコキシポリジメチルシリコサン: 粘度100cSt, M_w 約1250
- PDMS 500 = 同上、粘度500cSt, M_w 17250

【0071】本実施例は特に低極性で疎水性の溶媒、モードノマー及びポリマー中のこれらの塩の優れた可溶性を示す。

す。夫々炭素原子数1及び1の脂肪族鎖をもつ(ドデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウム(C12-ヨードニウム)と(オクタデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウム(C18-O-ヨードニウム)のビスフルオロスルホニルイミド塩でも同様の結果が得られる。

【0072】実施例4

2-エチルヘキシルブロミドから調製した2-エチルヘキシルマグネシウム1.9. 3 gを、ビス(ジフェニルホスフィノエタン)・パラジウム(0)をベースとする触媒の存在下でプロモベンゼン1.5. 7 gと反応させた。こうして得られた2-エチルヘキシルベンゼン1.9 gを攪拌下に0°Cに維持したトリフルオロ酢酸と無水物の等容量混合物に溶かし、ヨウ化ナトリウム3.5 gと無水ヨウ素酸4.2 gを加えた。溶媒をロータリー-エバボレーターで留去した。次に、残留生成物をアセトニトリル30 m lに溶かし、酢酸ナトリウム1.0 gと亜硫酸ナトリウム2 gを含む水200 m lに注ぎ、これにカリウムビスフルオロスルホニルイミド1.4 gを加えた。有機相をジクロロベンゼンで抽出し、水洗した。ロータリー-エバボレーターで溶媒を留去すると、ビス[4-(2-エチルヘキシル)フェニルヨードニウム]のビスフルオロスルホニルイミドの油状液が残った。このイオン性化合物は炭化水素及びシリコーン油に対してアニオントリエチルジオキサンに結合したビス(ドデシルベンゼン)ヨードニウム等の長鎖アルキルをもつ化合物と同等の溶解性を示す。この化合物は実施例3の化合物よりも顯著な親油性をもつ。この化合物は粘着防止シリコーンコーティングの架橋や、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、2-エチルヘキシルグリジルジシルエーテル又は2-エチルヘキシルビニルエーテル等の低極性モノマーの重合を触媒するのに特に有利である。

【0073】実施例5

酢酸50 m l中のアリルオキシベンゼン4.0 gに酢酸1.0 m l中のフェニルヨードソルトレンスルホネート7.8. 4 gを滴下し、混合物を室温で2時間攪拌した。反応混合物をジオキサン1リットルに注ぎ、得られた(アリルオキシフェニル)フェニルヨードニウムトルエンスルホネートの沈殿をエーテルで洗浄し、乾燥した。(アリルオキシフェニル)フェニルヨードニウムトルエンスルホネート1.5 gとKΝ(ΝΟ₂F)₂ 7 gを0°Cの水150 m l中で混合することによりビスフルオロスルホニルイミドへの変換を行った。塩をジクロロメタン2×50 m lで抽出し、溶媒を蒸発させた。(アリルオキシフェニル)フェニルヨードニウムビスフルオロスルホニルイミドから構成される残留塩をTHF 60 m lで希釈し、冷却機、機械的攪拌機及び不活性ガス入口(アルゴン)を備え、THF 60 m l及びジクロロ白金酸Hg P t C16. 90 m g中のジメチルシロキサンと(ヒドロゲノ) (メチル)シロキサン(Gelest In-

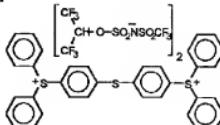
c., Tullytown, PA, 米国の市販品、HM S 301 25% SiH, Mw 1900)のコポリマー-8. 5 gを入れた三重プラスコに導入した。混合物を還流下に2時間加熱した。その後、I-ヘキセン1 gを加え、反応を1時間続けた。サンプリングによると、SiH結合のIRバンドの完全な消滅を確認することができ、(アリルオキシフェニル)フェニルヨードニウムビスフルオロスルホニルイミドのアリル基とジメチルシロキサンと(ヒドロゲノ) (メチル)シロキサンのコポリマーのSiH基の間のヒドロシリル化が確認された。こうして得られたイオン性側基を含むポリマーをメタノール沈殿させ、溶解(THF) / 沈殿(メタノール及びエーテル)を3回繰り返して精製した。

【0074】実施例6

6. 5 gのトリフルオロメタンスルホニアミドCF₃S O₂NHと10. 8 m lのビリジンを6.0 m lのジクロロメタン中で-15°Cに冷却して、1.0 m lのジクロロメタン中の3. 6 m lの塩化スルフリルと4. 6 m lの1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパンノールを滴下添加した。この混合液を-15°Cで1時間、次いで室温(25°C)で4時間攪拌した。この反応混合液を濾過して溶媒をロータリー-エバボレーターで留去した。5 gの酢酸ナトリウムを含有する50 m l水中にその固体残渣を溶かして、1.8. 45 gの微粉碎したビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]チオエーテルのビスヘキサフルオロホスフエート(Akhtarらの方法(Chem. Mat. (1990), 2, 73)及びK.T. Chang米国特許第4, 197, 174号)に従って調製した)を加え、その混合液を酸化ジルコニウムボールを入れた硬質ポリエチレンフラスコに入れてロール粉碎機中で室温で3時間攪拌した。得られた懸濁液を濾過して得られた固体を乾燥した。次の構造の2.8 g(78%)の化合物が得られた。

【0075】

【化21】



【0076】実施例7

Abel (米国特許第5, 534, 557号)の方法に従い、安息香酸とジフェニルチオエーテルのフリーデル-クラフト反応と、イートン反応体(P₂O₅/C₂H₅OH)中の縮合(J. Org. Chem. (1973), 38, 4071)により、ビス(4-フルオロフェニル)-[4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニル]スルホニウムメタンスルホネートを次のように調製した。4-ベンゾイルジフェニルチオエーテル1.5 g、

4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド12, 4 g、五酸化リン20, 6 gをメタンスルホン酸206 gに溶かし、反応混合物を80°Cに3時間維持した。

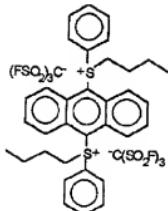
【0077】反応中に形成されたビス(4-フルオロフェニル)-[4(4-ベンゾイルフェニル)オキシド]スルホニウムメタンスルホネートを含む溶液を、ナトリウム酸200 gとカリウムビスフルオロスルホニルイミド12 gを含む水700 mIに注いだ。生成したビス(4-フルオロフェニル)-[4(4-ベンゾイルフェニル)オキシド]フェニルスルホニウムの沈殿を濾別し、2-ブロバノールから再結晶させた。元素分析: H: 0.6%; C: 53.8%; N: 2.03%; F: 11%; S: 18.6%。

【0078】実施例8

ナトリウムチオフェネート13, 2 gと9, 10-ジブロモアントラセン19, 0.4 gを180°CのN-メチルピロリドン100 mIに溶かした。反応生成物(DPA)を水洗し、クロロホルム/エタノール混合物から再結晶させた。

【0079】DPA 6 g、ブロモブタン4, 2 g及びカリウムトリス(フルオロスルホニル)メチリド10 gを密閉フラスコに入れたMEK 40 mI中で60°Cで24時間加熱し、得られた混合物から不溶性臭化カリウムを濾去した。溶液をロータリーエバボレーターで留去した。構造式:

【化22】



| 溶媒 | アセトン | C ₂ H ₄ Cl ₂ | MEK | DVE-3 | エボキシ/DVE3 |
|-----|------|---|-----|--------|-----------|
| 溶解度 | 可溶 | S | S | S > 3% | S > 3% |

DVE-3 = トリエチレンジリコールジビニルエーテル

MEK = メチルエチルケトン

【0085】実施例10

本発明の所定のポリイオン性化合物の溶解性を、CrivelloおよびLam (J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry, 1979, 17, 3845-3858) に従って調査したポリ(ヨードニウム)の溶解性と比較した。Crivelloによるポリヨードニウムは、第3級塩基の存在下で(4, 4'-N-マレイミド)ジフェニルヨードニウムクロリドをm-ケラゾール中の1, 10-デカジオールにトランス付加し

をもつ塩が得られた。

【0080】この塩は必要な質量フラクションと重合速度の両者において従来のスルホニウム塩よりも著しく高活性である。Hackerら(米国特許第4, 760, 013号)により塩SbF₆⁻について記載されている製造方法とは対照的に、本発明のアニオンから誘導される塩は、アルカリハログエン化物が完全に不溶であるような溶媒に可溶であるため、この化合物の製造に銀塩は不要である。

【0081】実施例9

15 gのジメルカブトヘキサンを10 gの炭酸カリウムの存在下で150°Cで200 mLのN-メチルピロリドン中の1, 67 gの1, 2-ビス(2-クロロエトキシ)エタンと反応させることにより、ポリエーテルを調製した。ポリマーを水中に沈殿させ、多數の可溶化操作(THF)／沈殿(ジエチルエーテル)および単一容器内の遠心分離により精製する。ポリマーは粘性塊状である。

【0082】冷却器、機械スターラーおよび中性ガス入口(Ar)を備えた3口フラスコ中で、7 gのポリマーを120 mLのジクロロメタン(C₂H₂C₁z)に溶解し、4, 8 gの2-ブロモアセトフェノンを滴下添加する。混合物を40°Cで環流下で加熱する。沈殿物が急速に出現する。反応を沈殿物の出現後1-2時間継続する。ポリフェナシルスルホニウムプロミドを濾別し、ジクロロメタンおよびエーテルで洗浄する。

【0083】5 gのポリフェナシルスルホニウムプロミドを60 mLの水に溶解し、溶液を濾過し、これに、25 mLの水中的2, 5 gのカリウムビス(フルオロスルホニル)イミドK(FSO₂)₂Nを攪拌下添加する；沈殿物が直ちに形成し、攪拌を1時間継続する。ポリフェナシルスルホニウムビスフルオロスルホニルイミドポリマーを濾別し、乾燥する(定量的収率)。

【0084】

【表2】

10

20

30

た後、NaPF₆の存在下で複分解することにより得た。本発明の化合物はNaPF₆の代わりに塩Na⁺-(FSO₂)₂N⁻、Na⁺[(CF₃)₂CHOSO₂]₂N⁻、Na⁺(FSO₂)₂C⁻の1種を使用して複分解した以外は同様に調製した。結果を下表に示す。

【0086】

【表3】

50

| アニオン | 溶媒 | アセトン | C ₂ H ₄ Cl ₂ | MEK | NMP | PEPC |
|---|----|------|---|-----|-----|------|
| (FSO ₂) ₂ N ⁻ | 可溶 | S | S | S | S | |
| [(CF ₃) ₂ CHOSO ₂] ₂ N ⁻ | S | S | S | S | S | |
| (FSO ₂) ₃ C ⁻ | S | S | S | S | S | |
| PF ₆ ⁻ | 不溶 | I | I | I | I | |

M E K = メチルエチルケトン

P E P C = プロピレンカーボネート+エチレンカーボネート

N M P = N-メチルピリドン

【0087】Kuczinski (米国特許第5,550,171号) に記載されている線状ポリスルホニウム塩でも顕著な溶解度の差が観察され、これらの塩は、N-メチルピリドンNMPとプロピレンカーボネートに対応する溶解パラメーター = 2.2 MPa^{1/2} の溶媒にしか溶けない。アニオンMFS⁻ (M=P, A, Sb) を (FSO₂)₂N⁻ 又は [(CF₃)₂CHOSO₂]₂N⁻ 等の本発明のアニオンに置換することにより得られる光開始剤は、メチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル等の 1.5 MPa^{1/2} 未満の溶解パラメーターをもつ使い易い慣用溶媒に可溶性になる。

【0088】実施例1

(クメン) シクロペンタジエニル-鉄ヘキサフルオロホ

| 溶媒 | アセトン | MEK | DVE-3 | CDMDVE | E+DVE-3 1:1 |
|--|------|-----|-------|--------|-------------|
| [(Fe)] ⁺ (FSO ₂) ₂ N ⁻ 可溶 | S | S | S | S > 8% | S > 5% |

C D M D V E = シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル

E = ビスフェノールAジグリシルエーテル

D V E - 3 = トリエチレンジリコールジビニルエーテル

M E K = メチルエチルケトン

【0091】同一方法を使用して、1.0 g の Irgacure 261 とカリウム (フルオロスルホニル) (トリフォルオロメタンスルホニル) イミド K (FSO₂)₂ NSO₂CF₃ 7 g を反応させると、(クメン) シクロペンタジエニル-鉄 (フルオロスルホニル) (トリフォルオロメタンスルホニル) イミド [(Fe)]⁺ [(FSO₂)₂NSO₂CF₃]⁻ が定量的に得られる。

【0092】実施例1.2

アセトニトリル 5 m l で希釈した臭素 1 m l を 0 °C に維持したアセトニトリル 50 m l 中のブチルフェロセン (Aldrich, Milwaukee, 米国) 1.0 g の溶液に加えた。得られた青色溶液にカリウムビスフルオロスルホニルイミド 9.5 g を加えた。混合物を 1 時間攪拌し、臭化カリウムの沈殿を濾別した。濾液をロータリーエバボレーターで留去した。濃青色の油状物が得られ、エーテルを加えて粉碎して再結晶させた。結晶形態で得られたブチルフェリシニウムビスフルオロスルホニルイミドをエーテルで洗浄し、遮光下に維持した。

【0093】元素分析: H: 4.7; C: 43.8; N: 3.65; F: 14.8; S: 16.8%。

【0094】実施例1.3

スフェート (Irgacure 261, Ciba-Geigy, スイス) [(Fe)]⁺ PF₆⁻ 1.0 g をジクロロメタン 50 m l に溶かした。この溶液にニトロメタン 1.5 m l 中のカリウムビスフルオロスルホニルイミド 5.7 g の溶液を加えた。混合物を 1 時間攪拌し、カリウムヘキサフルオロホスフェート KPF₆ を濾別した。濾液をロータリーエバボレーターで留去すると、慣用溶媒とビニルモノマーに非常によく溶ける (クメン) シクロペンタジエニル-鉄ビスフルオロスルホニルイミドから構成されるオレンジ色の粉末が残った。

【0089】溶解度試験の結果を下表に示す。

【0090】

【表4】

| 溶媒 | アセトン | MEK | DVE-3 | CDMDVE | E+DVE-3 1:1 |
|--|------|-----|-------|--------|-------------|
| [(Fe)] ⁺ (FSO ₂) ₂ N ⁻ 可溶 | S | S | S | S > 8% | S > 5% |

3.4 g の [ビス (トリフォルオロアセトキシ) ヨード] ベンゼンを、50 m L のトルエン中で溶液にした 5 g の 1, 2-ジフェロセニルエタン (Aldrich, ミルウォーキー, 米国) に加えた。すぐに青色沈殿が生成したので分離し、エーテルで洗浄して乾燥した。得られた固体 5 g を 2.5 m L の水中で溶液にし、3.6 g のカリウムビス (フルオロスルホニル) イミドをこれに加えた。イミドアニオンの塩の形のフェロセン二量体の沈殿を結晶性青色粉末の形で定量的収率で得た。

【0095】実施例1.4

アソビス (ブチロニトリル) により誘発したフリーラジカル重合によって得られた 4.2% 有機金属単位を含有する、トルエン中で溶液にした、ビニルフェロセン (Aldrich, ミルウォーキー, 米国) とメタクリル酸ブチルとの 6 g のコポリマーに、3.3 g の [ビス (トリフォルオロアセトキシ) ヨード] ベンゼン (Aldrich) を加えた。すぐに青色沈殿が生成したので分離し、エーテルで洗浄して過剰の酸化剤を除去して乾燥した。トリフォルオロ酢酸アニオンと結合したフェリシニウムの 5 g のこのポリ (イオン性) 化合物を 2.5 m L 水中に懸濁させ、2.2 g のカリウムビス (フルオロスルホニル) イミドをこれに加えた。ポリフェリシニウムのイミドアニオンのポリ

(イオン性) 化合物の沈澱を、殆どの常用溶媒に可溶性である青色非晶質粉末の形で定量的収率で得た。

【0096】実施例15

米国特許第2,714,066号に記載された方法に従って、4-ジアゾジフェニルアミン塩化亜鉛酸塩とホルムアルデヒドの縮合により、ジアゾニウムのオリゴマーを調製した。2.5 g のこのポリ(イオン性)化合物を、0°C に維持されかつ50.0 g の酢酸ナトリウムと2.8 g のエチレンジアミン四酢酸(E D T A) の二ナトリウム塩を含有する50.0 mL 水中に溶かした。次いで、5.0 mL 水中に溶液にした1.7 g のビス(フルオロスルホニル)イミドのカリウム塩を加えた。ポリ(イオン性)化合物を識別して乾燥し(定量的収率)光を遮って0°C に保った。この化合物は、M E K のような平均的極性の常用の有機溶媒によく溶け、D V E -3 又はP E P E C 型のモノマー、グリジルエーテル類に可溶であった。

【0097】実施例16

メガティップオトレジスト

ジメチルホルムアミド2.0 mL 中で溶液にした2 g のポリ(4-ヒドロキシスチレン)-co-スチレン(8:2) (信越化学)を、1.3 g のクロロエチルビニルエーテルを含む水酸化カリウムの1 M メタノール溶液9.7 mL に加えた。この溶液を80°C で1時間加熱してその反応混合液を10.0 mL 水中に注ぐと、生成したポリ(4-ビニルオキシエチル)スチレン-co-スチレンが沈澱した。このポリマーを、アセトン(溶媒)／水(沈澱剤)及びアセトン(溶媒)／エーテル(沈澱剤)で溶解・沈澱の操作を多数回行うことにより精製した。

【0098】M E K 1.0 mL 中の1 g のポリ(4-ビニルオキシエチル)スチレン-co-スチレンと2.0 mg ³⁰ モノマー D V E 3 エボキシ+ CHDM+

D V E 3 10% P E P C

の実施例5のポリマーを、シリコンの支持体上にスピニコートし、0.5 μm 厚のフィルムを形成した。干渉マスクを通してK r F レーザーにより得られる $1 \text{ M J} / \text{cm}^2$ をフィルムに露光した。現像はT H F で行った。電子顕微鏡(S E M)で観察した、得られた解像度は、そのフィルムの厚さのオーダー、即ち0.5 μm であった。このフォトレジストは、シリコンを汚染し得る金属元素を含有していないかった。

【0099】実施例17

ポジティブフォトレジスト

ジクロロエタン中の1 g のポリ(4-ヒドロキシカルボキシスチレン)と6.0 mg の実施例9のポリマーをシリコン支持体上にスピニコートして、0.5 μm 厚のフィルムを形成した。干渉マスクを通してK r F レーザーで得られる $1 \text{ M J} / \text{cm}^2$ でフィルムを露光した。現像は水中的水酸化テトラメチルアンモニウムの4% 溶液で行った。電子顕微鏡(S E M)で観察した、得られた解像度は、そのフィルムの厚さのオーダー、即ち0.5 μm であった。このフォトレジストは、シリコンを汚染し得る金属元素を含有していないかった。

【0100】実施例18

本発明の生成物の光開始重合性は下表にまとめた結果により立証される。上記実施例のポリイオン性化合物を種々のモノマー中で1重量%で用いて、254 nm のU V 光を1900 mW/cm² の電力で5秒間照射してから、生成した種を媒質中で10分間生長させた(後硬化)。

【0101】

【表5】

| | シクロヘキサン | α -メチルエボキシド | スチレン | ポリシリコサン* |
|--|---------|--------------------|------|----------|
|--|---------|--------------------|------|----------|

光開始剤

| 実施例1 | ++ | ++ | ++ | |
|------|----|----|----|---|
| 2 | ++ | ++ | ++ | + |
| 3 | ++ | ++ | + | + |
| 4 | ++ | ++ | + | + |
| 5 | ++ | ++ | + | + |
| 6 | ++ | ++ | + | + |
| 7 | ++ | ++ | + | + |
| 8 | ++ | ++ | + | + |
| 9 | ++ | ++ | + | + |
| 10 | ++ | ++ | + | |
| 11 | ++ | ++ | + | + |
| 12 | ++ | ++ | + | + |
| 13 | ++ | ++ | + | + |
| 14 | ++ | ++ | + | + |
| 15 | ++ | ++ | + | + |

- ++ 着色ポリマーを与える非常に発熱性の重合
- + 非粘着性樹脂を与える重合

【手続補正書】

【提出日】平成10年1月21日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】発明の名称
 【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 フッ素化されたイオン性スルホニルイミド及びスルホニルメチド、それらの製造方法並びに光開始剤としての使用

フロントページの続き

| | | |
|---------------------------|------|------------------------|
| (51) Int.C1. ⁶ | 識別記号 | F I |
| C O 8 F 2/50 | | C O 8 F 2/50 |
| // C O 9 K 3/00 | | C O 9 K 3/00 U |
| (71) 出願人 597140464 | | (72) 発明者 ミシェル・アルマン |
| クリストフ・ミショト | | カナダ国3800 グルノーブル, リュ |
| フランス共和国3800 グルノーブル, リュ | | ク, モントリオール, ファンダル 2965 |
| ー・レーヌ・トマス 6 | | (72) 発明者 グザヴィエ・オリヅラン |
| (72) 発明者 アラン・ヴァレー | | フランス共和国3800 グルノーブル, リュ |
| カナダ国3イクス 1イグレーク9 ケ | | ー・ドゥ・ラ・グライル 19 |
| ベック, ヴァレーヌ, デュ・フィエフ 97 | | (72) 発明者 クリストフ・ミショト |
| | | フランス共和国3800 グルノーブル, リュ |
| | | ー・レーヌ・トマス 6 |

【外国語明細書】

1 Title of Invention

NEW FAMILY OF POLYMERIC PHOTINITIATORS

2 Claims

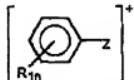
1. Ionic compound comprising at least one group A^+X^- , characterized in that:

- A^+ is a cationic group selected from the groups consisting of diaryliodonium, arylsulfonium, arylacysulfonium, diazonium groups and organometallic cations comprising a transition metal complexed with at least one unsaturated cycle comprising 4 to 12 carbon atoms, said cationic group possibly being part of polymer chain;
- X^- is an imide anion $[FSO_2NSO_2R'F]^-$ or $[R_FCH_2OSO_2NSO_2R'F]^-$ or $[(R_F)_2CHOSO_2NSO_2R'F]^-$, or a methylene anion $[FSO_2C(Q)SO_2R'F]^-$ or $[R_FCH_2OSO_2C(Q)SO_2R'F]^-$ or $[(R_F)_2CHOSO_2C(Q)SO_2R'F]^-$ in which:
 - 1) Q represents:
 - H^- , Cl^- , F^- , Br^- or CN^- ;
 - an alkyl radical having 1 to 30 carbon atoms;
 - an aryl or alkylaryl or arylalkyl radical having 6 to 30 carbon atoms;
 - a group $R''F$, a group $R''FSO_2^-$, a group $R''FCH_2O-SO_2^-$ or a group $(R''F)_2CHO-SO_2^-$;
 - 2) R_F and $R'F$, as well as $R''F$ possibly when X^- is a methylene anion, are independently selected from the group consisting of fluorine, perhaloalkyl groups having 1 to 30 carbon atoms, (perhaloalkyl)alkoxy groups having 2 to 30 carbon atoms, perhalogenated cycloaliphatic groups having 3 to 30 carbon atoms possibly containing heteroatoms selected from O and N and/or possibly carrying at least one perhaloalkyl chain, and perhalogenated aryl groups having 6 to 30 carbon atoms; or
 - 3) R_F and $R'F$ together form a bivalent radical selected from perfluorinated linear alkylene radicals having 2 to 8 carbon atoms; or
 - 4) when X^- is a methylene anion, $R''F$ and $R''F$ on the one hand, or R_F and $R''F$ on the other hand, together form a bivalent radical selected from perfluorinated linear alkylene radicals having 2 to 8 carbon atoms.

2. Compound according to claim 1 characterized in that the anion is a sulfonylimide anion having one of the formulae $[\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ and $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, or a sulfonylmethylene anion having one of the formulae $[\text{FSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ or $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, in which $\text{R}'\text{F}$ is F, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{O}-$ or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms and Q is selected from the group consisting of hydrogen, FSO_2 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{SO}_2$, alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having at most 30 carbon atoms, perfluoroalkylsulfonyl group having 1 to 8 carbon atoms, perfluoroalkyl groups having 1 to 12 carbon atoms; or Q and $\text{R}'\text{F}$ together form a bivalent perfluorinated linear alkylene group having 1 to 8 carbon atoms.

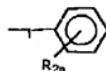
3. Compound according to claim 1 characterized in that the anion is selected from the group consisting of $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{CH}^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2\text{CH}^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_3\text{C}^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_3\text{C}^-$, $[\text{FSO}_2\text{NSO}_2-\text{CF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{C}_2\text{F}_5]^-$ and $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{NSO}_2\text{C}_2\text{F}_5]^-$.

4. Compound according to claim 1 characterized in that the cation A^+ has the formula



in which Z is selected from the group consisting of:

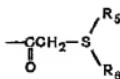
- aryliodonium groups



- sulfonium groups



- acylsulfonium groups



- diazonium groups



- organometallic groups



and in which R_{1n} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any one of the free carbon atoms of the aryl group, R_{2n} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any one of the free carbon atoms of the aryl group, and groups R_{1n} , R_{2n} and R_3 to R_8 are independently selected from:

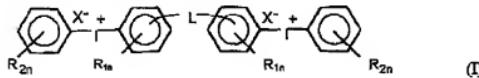
- linear or branched alkyl or arylalkyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- alkenyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- aryl or alkylaryl radicals having 6 to 30 carbon atoms, including those which have condensed nuclei;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms and selected from the group consisting of oxalkyls, azaalkyls, thiaalkyls, phosphalkyls, oxaaalkylenes, azaalkylenes, thiaalkylenes, phosphalkylenes,
- radicals having 1 to 30 carbon atoms including a sulfoxide, sulfone, phosphide oxide, phosphonate group, all these radicals being obtained by addition of oxygen on sulfur or phosphorus atoms;
- aromatic or alicyclic heterocyclic radicals comprising at least one heteroatom selected from the group consisting of O, N, S and P;
- $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{F}$;
- or two substituents selected from R_{1n} and/or two substituents selected from R_{2n} , or substituents R_3 and R_4 , or substituents R_5 and R_6

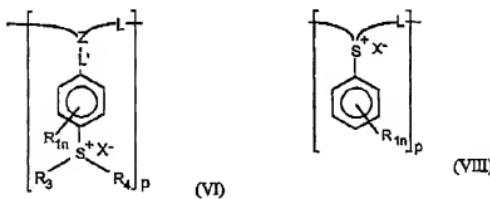
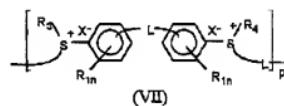
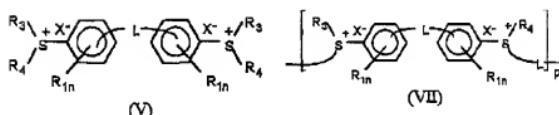
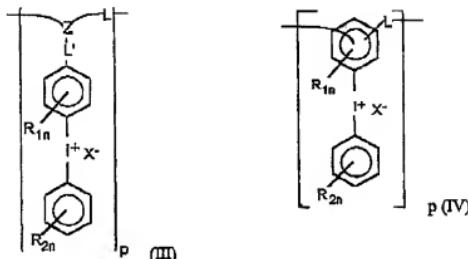
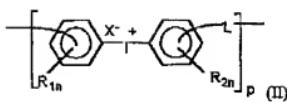
together form a bivalent radical which form a cycle with the group carrying it, said bivalent radical selected from the group consisting of linear alkylene radicals having 1 to 18 carbon atoms, benzo biradicals possibly carrying at least one substituent preferably selected from the group consisting of alkyl, oxalkyl or alkenyl radicals having 1 to 10 carbon atoms, oxalkylene groups having the formula $-R'-(OCH_2CH_2)_q-OR-$ or $-R'-[OCH(CH_3)CH_2]_q-OR'$ in which R' is H or a linear alkylene radical having 1 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 22$.

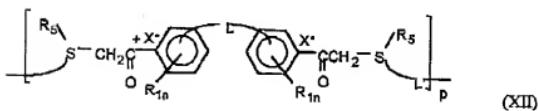
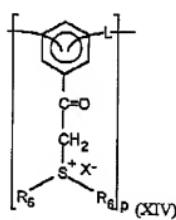
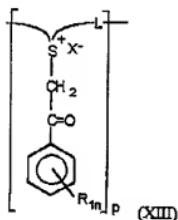
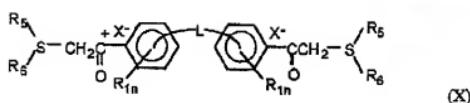
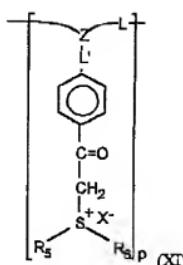
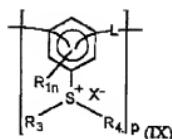
5. Compound according to claim 4 characterized in that the substituents R_{1n} , R_{2m} and R_3 to R_8 are independently selected from the group consisting of linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl, phenyl, oxalkyls having formula $R-(OCH_2CH_2)_y-$ or $R-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$ in which R is H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms and $1 \leq y \leq 22$.

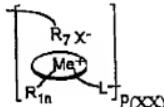
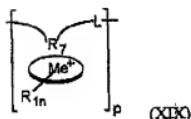
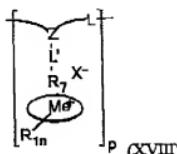
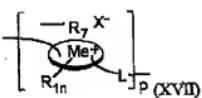
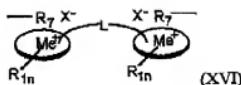
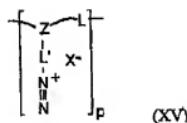
6. Ionic compound according to claim 1 characterized in that it is made of a polycationic part $(A^+)_p$ comprising a plurality of onium units and a number of anions X^- in sufficient number to ensure electrical neutrality to the compound, the onium units being selected from the group consisting of biaryliodonium, arylsulfonium, arylacylsulfonium, diazonium, organometallic cations comprising a transition metal which is complexed by at least one unsaturated cycle comprising 4 to 12 carbon atoms.

7. Ionic polymer according to claim 6 consisting of a polyiodonium salt having one of the Formulae (I) to (IV), or a polysulfonium salt having one of the Formulae (V) to (IX), or a polyacylsulfonium salt having one of the following Formulae (X) to (XIV), or a polydiazonium salt having the following Formulae (XV), or an organometallic polyonium salt having one of the following Formulae (XVI) to (XX):









in which:

a1) R_{1n} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any free carbon atom of the aryl group, R_{2n} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any free carbon atom of the aryl group, groups R_{1n} and R_{2n} as well as groups R_3 to R_8 being independently selected from:

- linear or branched alkyl or arylalkyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- alketyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- aryl or alkylaryl radicals having 6 to 30 carbon atoms, including those which have condensed nuclei;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms and selected from the group consisting of oxadalkyls, azaalkyls, thiaalkyls, phosphoalkyls, oxaaalkylenes, azaalkylenes, thiaalkylenes, phosphoalkylenes;

- radicals having 1 to 30 carbon atoms and including a sulfoxide, sulfone, phosphine oxide, phosphonate group, all these radicals being obtained by addition of oxygen on sulfur or phosphorus;
- aromatic or alicyclic heterocyclic radicals comprising at least one heteroatom selected from the group consisting of O, N, S and P;
- -NO_2 , -CN , -OH , -Cl , -Br , -I , -F ;
- or two substituents selected from R_{1n} and R_{2n} and/or substituents R_3 and R_4 and/or substituents R_5 and R_6 together form a bivalent radical which form a cycle with the group carrying it, said bivalent radical being selected from the group consisting of linear alkylene radicals having 1 to 18 carbon atoms, benzo biradicals possibly carrying at least one substituent, preferably selected from the group consisting of alkyl, oxaaalkyl or alkenyl radicals having 1 to 10 carbon atoms, oxaaalkylene groups having the formula $\text{-R}'\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{-O-R}'$ or $\text{-R}'\text{-}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_q\text{-O-R}'$ in which R' is a linear alkylene radical having 0 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 22$;
- a2) L' represents a bivalent radical selected from the group consisting of linear alkylene radicals having 1 to 18 carbon atoms, substituted or non-substituted phenylene groups, oxaaalkylene groups having the formula $\text{-R}'\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{-O-R}'$ or $\text{-R}'\text{-}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_q\text{-O-R}'$ in which R' is a linear alkylene radical having 0 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 22$, -O_2 , -S_2 , >C=O , siloxane groups $\text{-R}'\text{-O-[Si(R)_2O]}_r\text{-R}'$ or $\text{-O-[Si(R)_2O]}_r\text{-R}'$ $1 \leq r \leq 40$ in which R' has the meaning given above and R is selected from the group consisting of linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl, phenyl, (preferably $R = \text{CH}_3$ or phenyl) or a direct bond between two carbon atoms of two non-condensed aryl groups;
- a3) L represents a bivalent radical selected from the group defined in point a2) above for L' ; or represents a segment made of at least one non-ionic monomer unit or having an ionic group which is not sensitive towards the action of actinic radiation (in this case L represents the average space between the active ionic groups);
- a4) p represents the number of recurring units, $2 \leq p \leq 1000$;
- a5) Z represents CH_2 , CR_1 , N , SiR_2 , SiRO_3 , R being selected from linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl and phenyl;

a6) Me represents a transition metal selected from the group consisting of transition elements of columns 3 to 12 (lines 3 to 6) of the Periodic Classification.

8. Process for the preparation of an ionic polymer according to claim 1 characterized in that it consists in carrying out a metathesis in water or a water/light alcohol mixture between a salt $(A^+X_1^-)_p$ of polycation $(A^+)_p$ and a compound $A_1^+X^-$ which are soluble in the reaction mixture, anion X_1^- having a hydrophilic character, and A_1^+ being selected from alkali and alkali earth metals.

9. Process according to claim 8 characterized in that the anion X_1^- is a hydroxide, a chloride, a bromide, a hydrogenosulfate, a dihydrogenophosphate or a methylsulfonate.

10. Process for the polymerization or cross-linking of monomers or prepolymers capable of cationic reaction, characterized in that there is used a compound according to claim 1 as photoinitiator constituting a source of acid catalyzing the reaction.

11. Process according to claim 10 characterized in that the monomers are selected from the group consisting of compounds which include a cyclic ether function, a cyclic thioether function, a cyclic amine function, vinyl compounds, vinyl ethers, oxazolines, lactones and lactames.

12. Process according to claim 10 characterized in that the prepolymer is selected from the group consisting of compounds in which epoxy groups are carried by an aliphatic chain, an aromatic chain or a heterocyclic chain.

13. Process according to claim 10 characterized in that it consists in mixing the photoinitiator with at least one monomer or prepolymer capable of cationic polymerization, and subjecting the mixture obtained to actinic or β -radiation.

14. Process according to claim 13 characterized in that the reaction mixture is subject to radiation after having been formed into a thin layer.

15. Process according to claim 10 characterized in that the quantity of photoinitiator used is between 0.01 and 15% by weight with respect to weight of the monomer or prepolymer.

16. Process according to claim 10 characterized in that the photoinitiator is used in the form of a solution in a solvent which is relative to the polymerization reaction.

17. Process according to claim 16 characterized in that the inert solvent is selected from the group consisting of acetone, methyl-ethyl ketone, acetonitrile, propylene carbonate, γ -butyrolactone, ether-esters of mono-, di-, triethylene or propylene glycols, ether-alcohols of mono-, di-, triethylene or propylene glycols, esters of phthalic acid or citric acid.

18. Process according to claim 10 characterized in that the reaction is carried out in the presence of a solvent or a diluent consisting of a compound which is reactive relative to the polymerization.

19. Process according to claim 18 characterized in that the reactive compound is selected from the group consisting of vinyl mono- and diethers of mono-, di-, tri-, tetraethylene or propylene glycols, trivinyl ether trimethylpropane and divinylether of dimethanol-cyclohexane, N-vinylpyrrolidone, 2-propenylether of propylene carbonate.

20. Process according to claim 10 characterized in that a photosensitizer is added to the reaction mixture.

21. Process according to claim 20 characterized in that the photosensitizer is selected from the group consisting of anthracene, diphenyl-9,10-anthracene, perylene, phenothiazine, tetracene, xanthone, thioxanthone, isopropylthioxanthone, acetophenone, benzophenone, 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines and derivatives thereof, in particular substituted derivatives on the aromatic nuclei by means of alkyl, oxa- or azaalkyl radicals.

22. Process according to claim 10 characterized in that the reaction mixture additionally contains at least one monomer or prepolymer capable of free radical polymerization and a compound capable of releasing an initiator of free radical polymerization under actinic or β -radiation or under heat.

23. Process for modifying the solubility properties of a polymer having groups sensitive towards acids, characterized in that it consists in subjecting said polymer to actinic radiation or β -radiation, in the presence of a compound according to claim 1.

24. Process according to claim 23 characterized in that the polymer contains units of ester or acylether of tertiary alcohol units.

25. Process according to claim 24 characterized in that the polymer is selected from the group consisting of tertiobutyl polyacrylates, tertiobutyl polyitaconates, poly(tertiobutoxycarbonylxystyrene), poly(tertiobutoxystyrene).

26. Process according to claim 23 characterized in that it is used for chemical amplification of photoresists.

27. Process according to claim 23 characterized in that it is used with a compound having one of Formulae (III), (VI), (IX), (XV) or (XVIII).

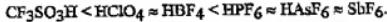
3 Detailed Description of Invention

The present invention concerns ionic compounds, their process of preparation and their use as photoinitiators for the cationic polymerization or cross-linking of monomers and prepolymers, or for the modification of solubility parameters of certain polymers which may be used as photoresists.

A polymerization which involves a mechanism of the cationic type has many advantages. In particular, it is fast, even at low temperature, the rate of utilization of the monomer is high and sensitivity towards atmospheric contaminants such as oxygen is low as compared to free radical or anionic polymerizations.

Monomers, prepolymers and polymers containing cycloaliphatic epoxy functions and their vinyl ethers are increasingly used such as in the paint, varnish, inks, glue and anti-adhesive support industries. Moreover, vinyl ethers generally appear free of toxicity contrary to acrylates or methacrylates. Monomers and prepolymers of the epoxy type or of the vinyl ether type may be polymerized by different methods, cationic polymerization being particularly interesting.

Cationic polymerization catalysts are generally considered as acids within the meaning of Bronsted HX (proton donors), or as acids within the meaning of Lewis (coceptors of electronic doublets), these operating in the presence of a co-catalyst which is a source of protons. These acids must be sufficiently strong to ensure stability to the cationic species which is either carried by the monomer or by the growing macromolecular chain, which means that the corresponding anion X^- should possess a nucleophilic power which is as low as possible. The Bronsted acid which are most often used as catalysts for cationic polymerization are $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HClO_4 , HBF_4 , HPF_6 , HAsF_6 and SbF_6 . These acids are classified as follows with respect to initiation and propagation speeds, as well as obtention of the highest molecular weights:



More recently, compounds with acid character such as bis(perfluoroalkylsulfonyl)-imide (US-A-4,031,036, Koshar et al) or bis(perfluoroalkylsulfonyl)methane (US-A-3,632,843, Allen et al) have also been used.

It is known that the preparation *in situ* of polymerization catalysts has many advantages. The production *in situ* of an acid which is capable of catalyzing the cross-linking of a monomer enables indeed to prepare a fluid

monomer or a prepolymer (thermoplastic or solution) and to give it its final properties, for example by a simple treatment with a radiation. This technique is very much used for inks, paints, adhesive films and anti-adhesive films. It should also be noted that the preparation of the acid *in situ* from a salt enables in many cases to prevent the storing and handling of acid compounds which are more corrosive than the corresponding salts.

The catalysts may be prepared *in situ* by heat treatment. For example, ammonium or metal salts of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide (US-A-4,031,036, Koshar et al) or ammonium or amine salts of bis(perfluoroalkylsulfonyl)methane (US-A-3,632,843, Allen et al) have been used to obtain *in situ*, by heating, the corresponding bis(perfluoroalkylsulfonyl)-imide or bis(perfluoroalkylsulfonyl)methane, which thereafter acts as catalyst. These catalysts, so called "latent", however, only present a limited interest due to the necessity of an extended heating at high temperature to obtain a release of the acid, this release being in addition progressive and not integral with the initiation. On the one hand, the result is a low reaction speed and on the other hand, polymers of mediocre quality with respect to molecular weight, polydispersity and coloring.

The acid catalysts may also be prepared *in situ* by actinic radiation (such as photons whose wavelength corresponds to ultraviolet, visibility, γ and X radiation) or by β -radiation (beam electrons) on a suitable salt. Such a salt which is chemically labile under actinic or β -radiation bringing about the release of the corresponding acid with a strong catalytic activity, is a photoinitiator. The advantages of such a process are numerous: the release of the catalyst by radiation is rapid and practically complete, which causes a simultaneous initiation of the growth of the chains, and therefore a more homogeneous distribution of the masses with a lesser polydispersity, and better mechanical properties. The polymerization may be carried out at a relatively low temperature which prevents decomposition or coloring of materials obtained, as well as the formation of bubbles when a solvent is used or when the reaction mixture contains a volatile additive which is intended to be maintained in the final material and which plays the role of plasticizing agent.

US-A-5,554,664 describes salts which can be activated under the effect of energy in which the cation comprises at least one cation selected from organometallic cations comprising an aromatic compound based on an

arene or a pentadienyl ligand and a transition metal, and also from iodonium, sulfonium, phosphonium and carbonium cations comprising a transition metal and in which the number of anions is sufficient to neutralize the charge of the cation, the anion being a tris(alkylsulfonylmethylide), a bis(alkylsulfonylimide), a tris(arylsulfonylmethylide) or a bis(arylsulfonylimide) salt in which the alkyl or aryl group is possibly perfluorinated or highly fluorinated. Salts of a simple metal, diazonium salts and ammonium salts are excluded. These salts may be used as photoinitiators for the cationic polymerization of olefins.

It is also known to use acids produced by actinic radiation to degrade the resins contained in a film constituting a photoresist. This technique is particularly efficient for photoresists with chemical amplification, in which very small quantities of protons catalyze the decomposition of groups such as esters containing a group derived from a tertiary alcohol (such as, for example, a tertiobutyl group), which is part of a macromolecular chain. This technique thus enables to modify the solubility parameters of a resin exposed to actinic radiation and to carry out operations of selective masking and engraving such as used in microelectronics.

The inventors have now found new ionic compounds which, under the action of an actinic or β -radiation, enable to give acids which have been found to be good catalysts for cationic polymerization or for modification of polymers.

It is therefore an object of the present invention to provide a new family of ionic compounds, a process for their preparation as well as their use as photoinitiators for the cationic polymerization or cross-linking of monomers, or for the modification of polymers, for example, when they are used as photoresists.

An ionic compound of the present invention contains at least one group A^+X^- and it is characterized in that:

- A^+ is a cationic group selected from the group consisting of biaryliodonium, arylsulfonium, arylacylsulfonium, diazonium groups and organometallic cations comprising a transition metal complex with at least one unsaturated cycle comprising 4 to 12 carbon atoms, said cationic group possibly being part of a polymer chain;

- X^- is an anion of an imide salt anion $[\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ or $[\text{R}'\text{FCH}_2\text{OSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ or $[(\text{R}'\text{F})_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, or a methylide anion $[\text{FSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ or $[\text{R}'\text{FCH}_2\text{OSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ or $[(\text{R}'\text{F})_2\text{CHOSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ in which:

- 1) Q represents:
 - H-, Cl-, F-, Br- or CN-;
 - an alkyl radical having 1 to 30 carbon atoms;
 - an aryl or alkylaryl or arylalkyl radical having 6 to 30 carbon atoms;
 - a group $\text{R}''\text{F}^-$, a group $\text{R}''\text{FSO}_2^-$, a group $\text{R}''\text{FCH}_2\text{O-SO}_2^-$ or a group $(\text{R}''\text{F})_2\text{CHOSO}_2^-$;
- 2) $\text{R}'\text{F}$ and $\text{R}''\text{F}$, as well as $\text{R}''\text{F}$ possibly when X^- is a methylide anion, are independently selected from the group consisting of fluorine, perhaloalkyl groups having 1 to 30 carbon atoms, (perhaloalkyl)alkoxy groups having 2 to 30 carbon atoms, perhalogenated cycloaliphatic groups having 3 to 30 carbon atoms possibly containing heteroatoms selected from O and N and/or possibly carrying at least one perhaloalkyl chain, and perhalogenated aryl groups having 6 to 30 carbon atoms; or
- 3) $\text{R}'\text{F}$ and $\text{R}''\text{F}$ together form a bivalent radical selected from perfluorinated linear alkylene radicals having 2 to 8 carbon atoms; or
- 4) when X^- is a methylide anion, $\text{R}'\text{F}$ and $\text{R}''\text{F}$ on the one hand, or $\text{R}'\text{F}$ and $\text{R}''\text{F}$ on the other hand together form a bivalent radical selected from linear perfluorinated alkylene radicals having 2 to 8 carbon atoms.

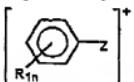
As particularly interesting examples of anions X^- , anions of sulfonimide salts $[\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$ and $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{NSO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, in which the radical $\text{R}'\text{F}$ is F, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH-O}$ or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms (preferably CF_3^- , C_2F_5^- , C_4F_9^- , $\text{C}_6\text{F}_{13}^-$, $\text{C}_8\text{F}_{17}^-$ and $\text{C}_{10}\text{F}_{21}^-$) may be mentioned.

Sulfonylmethylide anions $[\text{FSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{C}(\text{Q})\text{SO}_2\text{R}'\text{F}]^-$, in which $\text{R}'\text{F}$ is F, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH-O}$ or a perhaloalkyl group having 1 to 10 carbon atoms (preferably CF_3^- , C_2F_5^- , C_4F_9^- , $\text{C}_6\text{F}_{13}^-$, $\text{C}_8\text{F}_{17}^-$ and

$C_{10}F_{21}$) in which Q is selected from the group consisting of hydrogen, FSO_2^- , $CF_3CH_2-O-SO_2^-$, $(CF_3)_2CH-O-SO_2^-$, alkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl groups having at most 30 carbon atoms, perfluoroalkylsulfonyl groups having 2 to 8 carbon atoms (preferably $CF_3SO_2^-$, $C_2F_5SO_2^-$, $C_4F_9SO_2^-$, $C_6F_{13}SO_2^-$ and $C_8F_{17}SO_2^-$) and perfluoroalkyl groups having 1 to 12 atoms carbon atoms (preferably CF_3^- , $C_2F_5^-$, $C_4F_9^-$, $C_6F_{13}^-$, $C_8F_{17}^-$ and $C_{10}F_{21}^-$); or in which Q and R'F together form a bivalent perfluorinated linear alkylene group having 1 to 8 carbon atoms may be mentioned.

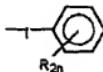
Among the anions defined above, those which are part of the group consisting of $(FSO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2C^-$, $(FSO_2)_2CH^-$, $(CF_3CH_2OSO_2)_2N^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2]_2N^-$, $(CF_3CH_2OSO_2)_2CH^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2]_2CH^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2]_3C^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2]_3C^-$, $[FSO_2NSO_2CF_3]^-$, $[FSO_2NSO_2C_2F_5]^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2CF_3]^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2CF_3]^-$, $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2C_2F_5]^-$ and $[(CF_3)_2CHOSO_2NSO_2C_2F_5]^-$ are particularly interesting.

A compound to the invention may be in the form of a monomer. It is then defined as a compound A^+X^- in which X is such as defined previously and the cation A^+ is represented by Formula



in which Z is selected from the group consisting of:

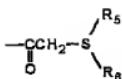
- aryliodonium groups



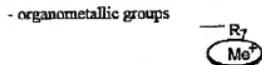
- sulfonium groups



- acylsulfonium group



- diazonium groups $\text{N}=\text{N}-\text{R}_8$



and in which R_{1n} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any free carbon atoms of the aryl group, R_{2n} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any free carbon atoms of the aryl groups, and groups R_{1n} , R_{2n} and R_3 to R_6 are independently selected from:

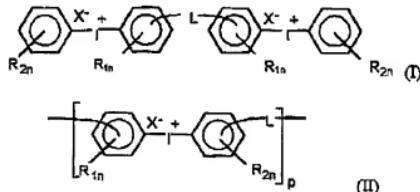
- linear or branched alkyl or arylalkyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- alketyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- aryl or alkaryl radicals having 6 to 30 carbon atoms, including those which have condensed nuclei;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms selected from the group consisting of oxaalkyls, azaalkyls, thiaalkyls, phosphaalkyls, oxaalkylenes, azaalkylenes, thiaalkylenes, phosphaalkylenes;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms including a sulfoxide, sulfone, phosphine oxide, phosphonate group, all these radicals being obtained by addition of oxygen on the atoms of sulfur or phosphorus;
- aromatic or alicyclic heterocyclic radicals comprising at least one heteroatom selected from the group consisting of O, N, S and P;
- -NO_2 , -CN , -OH , -Cl , -Br , -I , -F ; or
- two substituents selected from R_{1n} and/or two substituents selected from R_{2n} or substituents R_3 and R_4 , or substituents R_5 and R_6 , which together form a bivalent radical which form a cycle with the group which carries it, said bivalent radical being selected from the group consisting of linear alkylene radicals having 1 to 18 carbon atoms, benzo biradicals possibly carrying at least substituent preferably selected from the group consisting of alkyl, oxaalkyl or alketyl radicals having 1 to 10 carbon atoms,

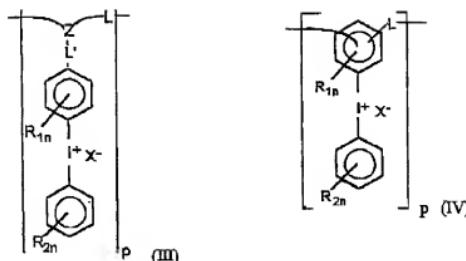
the oxaalkylene groups being represented by formula $-R'-(OCH_2CH_2)_q-OR'$ or $-R'-[OCH(CH_3)CH_2]_q-OR'$ in which R' is H or a linear alkylene radical having 1 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 22$.

The preferred monomer compounds are those in which the substituents R_{1n} , R_{2n} and R_3 to R_8 are independently selected from the group consisting of linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl, phenyl, oxaalkyls represented by formula $R-(OCH_2CH_2)_q-$ or $R-[OCH(CH_3)CH_2]_q-$ in which R is H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 22$.

The compounds of the present invention may also be in the form of polyionic oligomers or polymers made of a polycationic part $(A^+)_p$ comprising a plurality of ionium units and a number of anions X^- sufficient to ensure electrical neutrality of the compound, the onium units being selected from the group consisting of biaryliodonium, arylsulfonium, arylacylsulfonium, diazonium, organometallic cations comprising a transition metal complexed with at least one unsaturated cycle comprising 4 to 12 carbon atoms.

A specific family of polyionic compounds according to the invention comprises polyiodonium salts in which a cationic part which comprises A^+ units is associated with a number of anions X^- such as defined above, sufficient to neutralize the charge of the cationic part, said salts being represented by one of the following Formulae (I), (II), (III) or (IV):





in which:

a1) R_{1n} and R_{2n} have the meaning given above;

a2) L' represents a bivalent radical selected from the group consisting of linear alkylene radicals having 1 to 18 carbon atoms, substituted or non-substituted phenylene groups, oxalkylene groups corresponding to formula $-R'-(OCH_2CH_2)_q-O-R'$ or $-R-[OCH(CH_3)CH_2]_q-O-R'$ in which R' is a linear alkylene radical having 0 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 2$, $-O-$, $-S-$, $>C=O$ siloxane groups $-R'-O-[Si(R_2O_2)_2]_l-R'$ or $-O-[Si(R_2O_2)_2]_l-$ in which $1 \leq l \leq 40$, R' has the meaning given above and R is a linear radical having 1 to 18 carbon atoms or 2-ethylhexyl or phenyl (preferably $R = CH_3$ or phenyl) or a direct bond between two carbon atoms of two non-condensed aryl groups;

a3) L represents a bivalent radical selected from the group defined in point a2) above for L' ; or L represents a segment constituted by at least one non-ionic monomer unit or having an ionic group which is not sensitive to the action of actinic radiation (L in this case representing the average space between the active ionic groups);

a4) p represents the number of recurring units $2 \leq p \leq 1000$;

a5) Z represents CH , CR , N , SiR , $SiRO_3$, R being selected from linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl and phenyl;

a6) X is such as defined previously.

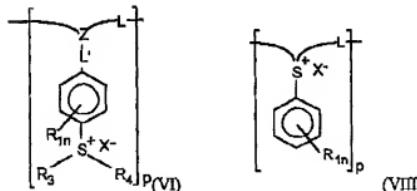
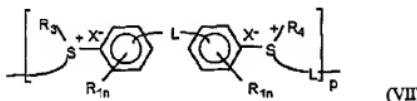
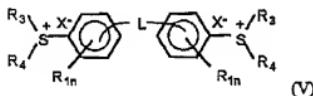
Among the polyiodonium type compounds those in which the substituents R_{1n} and R_{2n} are independently selected from the group consisting of linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl, phenyl, oxalkyls corresponding to formula $R-[OCH_2CH_2]_q-$,

or $R-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$ in which R is a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms and $1 \leq y \leq 2$ are particularly preferred.

When the polyiodonium compound of the invention corresponds to Formulae (I) or (II), it is in the form of a dimer or a polymer comprising iodonium ionic group in the polymer chain.

When the polyiodonium compound corresponds to one of Formulae (III) or (IV), it is in the form of a polymer in which the iodonium ionic groups are carried by hanging substituents.

Another family of polyionic compounds according to the invention comprises polysulfonium salts in which a cationic part which comprises at least two units A^+ is associated with a number of anions X^- such as defined above, sufficient to neutralize the charge of the cationic part, said salts being represented by one of the following Formulae (V), (VI), (VII), (VIII) or (IX):





in which:

b1) R_{1In} represents 1 to 4, preferably 1 to 2 groups which are identical or different and are bound to any free carbon atoms of the aryl group, substituents R_{1In} and substituents R_3 and R_4 being independently selected from:

- linear or branched alkyl or arylalkyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- alkenyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- aryl or alkylaryl radicals having 6 to 30 carbon atoms including those which have condensed nuclei;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms selected from the group consisting of oxalkyls,azaalkyls,thiaalkyls,phosphaalkyls,oxaalkylenes,azaalkylenes,thiaalkylenes,phosphaalkylenes;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms including a sulfoxide, sulfone, phosphine oxide, or phosphonate group, all these radicals being obtained by addition of oxygen on the atoms of sulfur or phosphorus;
- aromatic or alicyclic heterocyclic radicals comprising at least one heteroatom selected from the group consisting of O, N, S and P;
- -NO_2 , -CN , -OH , -Cl , -Br , -I , -F ;

or groups R_3 and R_4 carried by a same atom on the one hand and/or two substituents selected from R_{1In} on the other hand together form a bivalent radical which forms a cycle with the group which carries it, said bivalent radical being selected from the group consisting of linear alkylene radicals having 1 to 18 carbon atoms, benzo biradicals possibly carrying at least one substituent preferably selected from the group consisting of alkyl, oxalkyl or alkenyl radicals having 1 to 10 carbon atoms, and oxalkylene groups corresponding to formula $\text{-R}'\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{-O-}\text{R}'$ or $\text{-R}'\text{-}\{(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_q\text{-O-}\text{R}'$ in which R' is a linear alkylene radical having 0 to 18 carbon atoms and $1 \leq q \leq 22$.

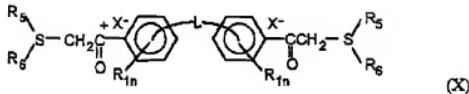
b2) L' is such as defined in paragraph a2) above;
 b3) L is such as defined in paragraph a3) above;
 b4) p represents the number of recurring units, $1 \leq p \leq 1000$;
 b5) Z represents CH_2 , CR_1 , $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$, SiR_3 , R being a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or 2-ethylhexyl or phenyl;
 b6) X is such as defined previously;

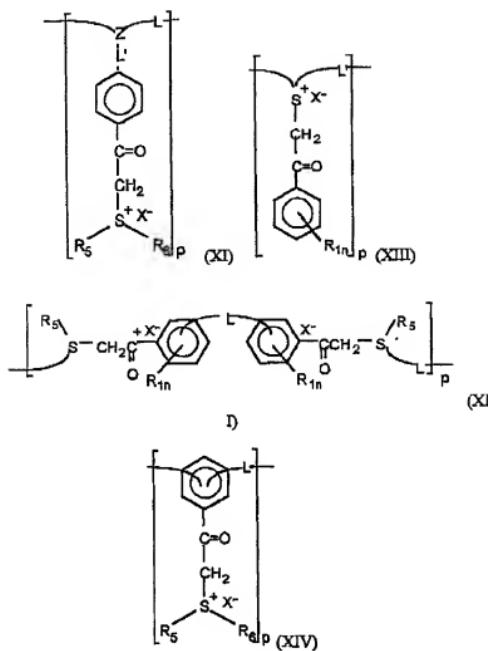
Polysulfonium compounds in which the substituents R_{1n}, R₃ and R₄ are selected from the group consisting of linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl, phenyl, oxalkyl corresponding to formula R-(OCH₂CH₂)_y or R-[OCH(CH₃CH₂)_y] in which R is a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms and 1≤y≤22, are particularly preferred.

When a polysulfonium compound of the invention corresponds to one of the Formulae (V), (VII) or (VIII), it is in the form of a polymer having ionic groups in the chain.

When a polysulfonium compound corresponds to one of Formulae (VI) or (IX), it is in the form of a polymer in which the ionic groups are carried by lateral groups.

Another family of polyionic compounds according to the invention comprises polysulfonium salts in which a cationic part which comprises at least two A^+ units is associated to a number of anions X^- such as defined above sufficient to neutralize the charge of the cationic part, said salts corresponding to one of the following Formulae (X), (XI), (XII), (XIII), or (XIV):



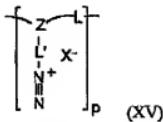


in which:

- c1) R_{1n} has the meaning given above in paragraph b1) and the substituents R_5 and R_6 have the same meaning as the substituents R_3 and R_4 defined above in paragraph b1);
- c2) L' has the meaning given in paragraph a2) above;
- c3) L has the meaning given in paragraph a3) above;
- c4) p represents the number of recurring units, $1 \leq p \leq 1000$;
- c5) Z has the meaning given in paragraph a5) above;
- c6) X is such as defined previously.

Among the polyacylsulfonium compounds, those in which the substituents R_{1n} , R_5 and R_6 are selected from the group consisting of linear alkyl radicals having 1 to 18 carbon atoms, 2-ethylhexyl, phenyl, oxazalkyls corresponding to formula $R-(OCH_2CH_2)_y$ or $R-[OCH(CH_3)CH_2]_y$, in which R is a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms and $1 \leq y \leq 22$ are particularly preferred.

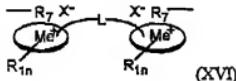
A fourth family of compounds according to the invention comprises salts in which the cationic part AP^+ is a polydiazonium corresponding to Formula (XV):

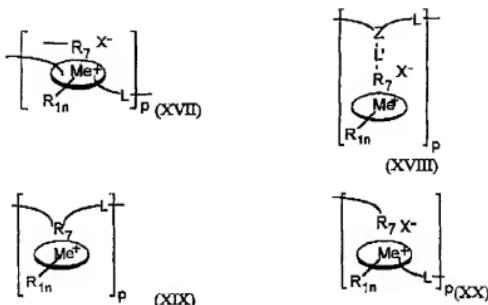


in which:

- d1) L' has the meaning given in paragraph a2) above;
- d2) L has the meaning given in paragraph a3) above;
- d3) p represents the number of recurring units, $1 \leq p \leq 1000$;
- d4) X has the meaning given previously.

A fifth family of compounds according to the invention comprises organometallic polyonium compounds corresponding to one of the following Formulae:





in which:

e1) R_{1n} has the meaning given in paragraph b1) above and substituent R_7 is selected from:

- linear or branched alkyl or arylalkyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- alkenyl radicals having 1 to 30 carbon atoms;
- aryl or alkylaryl radicals having 6 to 30 carbon atoms including those which have condensed nuclei;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms selected from the group consisting of oxoalkyls, azaalkyls, thiaalkyls, phosphoalkyls, oxoalkylenes, azaalkylenes, thiaalkylenes, phosphoalkylenes;
- radicals having 1 to 30 carbon atoms including sulfoxide, sulfone, phosphine oxide, phosphonate groups, all these radicals being obtained by addition of oxygen on the atoms of sulfur or phosphorus;
- aromatic or alicyclic heterocyclic radicals comprising at least one heteroatom selected from the group consisting of O, N, S and P;
- -NO_2 , -CN , -OH , -Cl , -Br , -I , -F ;

e2) L' has the meaning given in paragraph a2) above;

e3) L has the meaning given in paragraph a3) above;

e4) p represents the number of recurring units, $2 \leq p \leq 1000$;

e5) Z has the meaning given in paragraph a5) above;

e6) X has the meaning given previously;
 e7) Me represents a transition metal selected from the group consisting of transition elements of columns 3 to 12 (lines 3 to 6) of the Periodic Classification.

As examples of compounds in which the cationic part is an organometallic polycation, polymers containing ferrocenium units (in particular those which include vinylferrocene, polyalkylbenzene-iron-cyclopentadiene units), polymers which include nickelocenium units, and polymers which include tricarbonyl manganese-cyclopentadiene units may be mentioned.

Among compounds of the polymer type, particularly those for which $2 \leq p \leq 30$ are preferred.

The ionic compounds A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the present invention are in general insoluble in water. They may therefore be prepared by a process consisting in carrying out a metathesis in water or in water/light alcohol (methanol, ethanol, propanol) mixture between a soluble salt $A^+X_1^-$ or $(A^+X_1^-)_p$ in which X_1^- is an anion of hydrophilic character, and a compound $A_1^+X^*$ soluble in water, A_1^+ being a cation which is highly hydrophilic.

The soluble salts $A^+X_1^-$ in which A^+ represents an iodonium, sulfonium, acylsulfonium, diazonium cation or an organometallic cation as defined above, and the soluble salts $(A^+X_1^-)_p$ in which $(A^+)_p$ represents a polyiodonium, polysulfonium, polyacylsulfonium or polydiazonium polycation, or an organometallic polycation, such as defined previously, are preferably selected from the salts in which the anion X_1^- is a hydroxide, a chloride, a bromide, a hydrogenosulfate, a dihydrogenophosphate or a methylsulfonate. These anions being highly soluble in water or light alcohol, they promote solubility.

The compounds $A_1^+X^*$ which are soluble in water or in alcohol/water mixtures are preferably selected from sulfonimides and sulfonylmethanes of sodium, potassium, ammonium, calcium or magnesium. The choice of the cation depends of course on the ease of obtention and minimum hydrophilic character required to produce the solubility.

When a compound A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the invention is prepared from a salt $A^+X_1^-$ or $(A^+X_1^-)_p$ in which X_1 is a chloride, a bromide, an alkylsulfonate, an alkoxy sulfonate or an arylsulfonate, in which the salts of

sodium NaX₁ or potassium KX₁ are insoluble in the usual solvents, it is advantageous to carry out the reaction in the presence of an NaX or KX salt. The solubility of these salts in solvents even of average polarity being appreciable, the insoluble salts such as NaCl, KBr precipitate while the ionic compound of the invention remains in solution. As solvents, acetone, methylethylketone, acetonitrile, THF, esters such as formates or methyl or ethyl acetate may be mentioned.

It should be noted that any other process of ionic exchange may be used, for example a process which would use an ion exchange resin or a process of selective precipitation.

The inventors have surprisingly found that the compounds having fluorosulfonyl FSO₂ groups were stable in the presence of cations which are sensitive to actinic radiation in that the acids released were active to initiate reactions of polymerization or cross-linking by means of cation species. Moreover, the anions in which the negative charge is delocalized on the FSO₂ groups have been found to be capable of inducing remarkable solubilities of the corresponding salts in the usual solvents, comparable to those obtained with perfluoroalkyl groups. The anions containing one or more FSO₂ in replacement of perfluoroalkyl groups have, however, a lesser molecular weight and are therefore active at lower weight fractions. Their cost is more advantageous since the process does not require methods of chemical fluorination which have low yields. The same properties of solubility and activity during polymerization have been noted with compounds containing the groups R_F-CH₂O-SO₂⁻ and (R_F)₂CHO-SO₂⁻, R_F representing a fluoroalkyl group. Surprisingly, the carbon-oxygen bond of a group R_F-CH₂O-SO₂⁻ or (R_F)₂CHO-SO₂⁻ is stable during hydrolysis, contrary to what is observed with hydrocarbonated sulfonic esters (R-CH₂O-SO₂⁻). In addition, anions comprising the groups R_F-CH₂O-SO₂⁻ and (R_F)₂CHO-SO₂⁻ are easily obtained from -SO₂F or -SO₂Cl derivatives by the action of corresponding halogenated alcohols R_FCH₂OH and (R_F)₂CH₂OH which are produced industrially. Compared to analogous compounds having groups CF₃SO₂⁻, the compounds containing a group FSO₂ are less corrosive towards metals such as aluminum because they form a protective layer of fluoride which is an important element in the technology of paints. It appears that the groups R_FCHO₂-OSO₂⁻ and (R_F)₂CHO-SO₂⁻ have a behavior which is analogous to that of group FSO₂⁻.

It is also an object of the present invention to provide for the use of the ionic compounds of the invention as photoinitiators which are sources of Brønsted acids used as polymerization or cross-linking catalysts for monomers or polymers capable of cationic reaction or catalysts for the modification of polymers. The process of polymerization or cross-linking of monomers or prepolymers capable of cationic reaction is characterized in that there is used a compound of the invention as photoinitiator which constitutes a source of acid which catalyzed the polymerization reaction.

When compound A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the invention is intended to be used as photoinitiator for the polymerization of monomers or prepolymers which are polymerized by a cationic reaction, the choice of groups R_1 to R_8 is made among the above radicals in order to increase the solubility of said compound in the solvents which are used with the monomers or prepolymers and as a function of the desired properties of the final polymer. For example, the choice of non-substituted alkyl radicals gives a solubility in low polar medium. The choice of radicals comprising an oxa- or sulfone group gives a solubility in polar mixtures. The radicals including a sulfoxide, sulfone, phosphine oxide, phosphonate group obtained by addition of oxygen on the atoms of sulfur or phosphorus may confer to the polymer obtained, improved properties with respect to adhesion, brightness, resistance against oxidation or UV.

Among monomers of the cyclic ether or thioether type, ethylene oxide, propylene oxide, oxetane, epichlorhydrin, tetrahydrofuran, styrene oxide, cyclohexene oxide, vinylcyclohexene oxide, glycidol, butylene oxide, octylene oxide, glycidyl ether and esters (for example glycidyl methacrylate or acrylate, phenyl glycidyl ether, diglycidylether of bisphenol A or its fluorinated derivatives), cyclic acetals having 4 to 15 carbons (for example dioxolane, 1,3-dioxane, 1,3-dioxepane).

Among vinyl compounds, vinyl ethers constitute a very important family of monomers sensitive to cationic polymerization. By way of example, ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, octadecyl vinyl ether, ethyleneglycol monovinyl ether, diethyleneglycol divinyl ether, butanediol monovinyl ether, butanediol divinyl ether, hexanediol divinyl ether, ethyleneglycol butyl vinyl ether, triethyleneglycol methyl vinyl ether, cyclohexanenedimethane monovinyl ether, cyclohexanediethanol divinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, poly-THF-divinyl ether having a molecular weight of between 150 and 5000, diethyleneglycol

monovinyl ether, trimethylolpropane trivinyl ether, aminopropyl vinyl ether, 2-dichlamoethyl vinyl ether may be mentioned.

Vinyl-methyl ethers which contain one or more $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ groups and which are advantageously obtained by isomerization of the corresponding allyl ethers in the presence of a catalyst such as $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}_2$ may also be mentioned.

Other vinyl compounds may also be subject to a cationic polymerization in the presence of a polyimide compound according to the invention used as photoinitiators. By way of example, 1,1-dialkylethylenes (for example sobutene), aromatic vinyl monomers (for example styrene, α -alkylstyrene such as α -methylstyrene, 4-vinylmisoole, acenaphthene), N-vinyl compounds (for example N-vinylpyrrolidone or N-vinylsulfonamides) may be mentioned by way of example.

Among the prepolymers, compounds in which epoxy groups are carried by an aliphatic chain, an aromatic chain or a heterocyclic chain, for example glycidyl ethers of bisphenol A which are ethoxylated by 3 to 15 ethylene oxide units, siloxanes having lateral groups of the type epoxycyclohexene-ethyl obtained by hydrosilylation of copolymers of dialkyl, alkylaryl or diaryl siloxane with methyl hydrogenosiloxane in the presence of vinylcyclohexane oxide, condensation products of the sol-gel type obtained from triethoxy or trimethoxy silapropylcyclohexene oxide, urethanes incorporating reaction products of butanediol monovinylether and of an alcohol having a functionality higher than or equal to 2 with an aliphatic or aromatic di- or triisocyanate, may be mentioned 34.

The process of polymerization according to the invention comprises a first step in which at least one monomer or prepolymer capable of cationic polymerization is mixed with at least one ionic compound A^+X^- or $(\text{A}^+\text{X}^-)_p$ according to the invention, and a second step in which the mixture obtained is subject to actinic or β -radiation. Preferably, the reaction mixture is subject to radiation after having been formed into a thin layer having a thickness lower than 5 mm, preferably in the form of a thin layer having a thickness lower than or equal to 500 μm . The length of the reaction depends on the thickness of the sample and the power of the source at the active wavelength λ . It is defined by the speed at which it passes in front of the source, which is comprised between 300 m/min and 1 cm/min. Layers of the final material having a thickness higher than 5 mm may be

obtained by repeating many times the operation consisting of spreading a layer and treating it with the radiation.

Generally, the quantity of photoinitiator used is between 0.01 and 15% by weight with respect to the weight of the monomer or prepolymer, preferably between 0.1 and 5% by weight.

An ionic compound A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the present invention may be used as photoinitiator in the absence of solvent, for example when it is intended to polymerize liquid monomers in which the salt is soluble or easily dispersible. This type of use is particularly interesting since it enables to overcome the problems associated with solvents (toxicity, flammability).

An ionic compound A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the present invention may also be used as photoinitiator in the form of a homogeneous solution in a solution which is inert towards polymerization, is ready to be used and is easily dispersible, in particular in the case where the mixture to be polymerized or cross-linked has an elevated viscosity.

As an example of inert solvent, volatile solvents such as acetone, methyl-ethyl ketone and acetonitrile may be mentioned. These solvents will be used merely to dilute the products to be polymerized or cross-linked (to make them less viscous, especially when dealing with a prepolymer). They will be removed by drying after polymerization or cross-linking. Non-volatile solvents may also be mentioned. A non-volatile solvent will also be used to dilute the products which are intended to be polymerized or cross-linked, and to dissolve the salt A^+X^- of the invention when used as photoinitiator, however it will remain in the material formed and will thus act as plasticizer. By way of example, propylene carbonate, γ -butyrolactone, ether-esters of mono-, di-, triethylene or propylene glycols, ether-alcohols of mono-, di-, triethylene or propylene glycols, plasticizers such as esters of phthalic acid or citric acid, may be mentioned.

According to another embodiment of the invention a compound which is reactive towards polymerization can be used as solvent or diluent, said compound having a low molecular weight and low viscosity, and can simultaneously act as polymerizable monomer and solvent or diluent for more viscous monomers or prepolymers jointly used. After the reaction, these monomers having been used as solvent are part of the finally obtained macromolecular network, their integration being more important when dealing with bifunctional monomers. The material obtained after radiation

is free of products having a low molecular weight and a appreciable vapor pressure, or capable of contaminating the articles with which the polymers is in contact. By way of example, a reactive solvent may be selected from vinyl mono- and diethers of mono-, di-, tri- tetraethylene and propylene glycols, N-methylpyrrolidone, 2-propenyl ether of propylene carbonate sold for example under the trade name PEPC by ISP, New Jersey, U.S.A.

To radiate the reaction mixture, the radiation may be selected from ultraviolet radiation, visible radiation, X-rays, γ -rays and β -radiation. When ultraviolet light is used as actinic radiation, it may be advantageous to add to the photoinitiators of the invention photosensitizers intended to give an efficient photolysis with less energetic wavelengths than those corresponding to the maximum of absorption of the photoinitiator, such as those produced by industrial devices ($\lambda \approx 300$ nm for mercury vapor lamps in particular). Such additives are known, and by way of non-limiting examples, anthracene, diphenyl-9,10-anthracene, perylene, phenothiazine, tetracene, xanthone, thioxanthone, acetophenone, benzophenone, 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines and their derivatives, and particularly derivatives which are substituted on the aromatic nuclei by means of alkyl, oxa- or azaalkyl radicals enabling among others to change the absorption wavelength, may be mentioned. Isopropyl thioxanthone is an example of preferred photosensitizer when an iodonium compound according to the invention is used as photoinitiator.

Among the various types of radiations mentioned, ultraviolet radiation is particularly preferred. On the one hand, it is more conveniently used than other mentioned radiations. On the other hand, photoinitiators are in general directly sensitive towards UV rays and photosensitizers are more efficient when the difference of energy (EA) is lower.

The ionic compounds of the invention may also be used in association with initiators of the radical type which are produced thermally or by actinic radiation. It is thus possible to polymerize or cross-link mixtures of monomers or prepolymers containing functions for which the modes of polymerization are different, for example, monomers or prepolymers which can undergo free radical polymerization and monomers or prepolymers which can undergo cationic polymerization. This possibility is particularly advantageous to produce interpenetrated networks having physical properties which are different from those which would be obtained by mere mixture of polymers produced from corresponding

monomers. Vinyl ethers are not or are very lightly active by free radical initiation. It is therefore possible in a reaction mixture containing a photoinitiator according to the invention, a free radical initiator, at least one monomer of the vinyl ether type and at least one monomer comprising non-activated double bonds such as those of the allyl groups, to carry out a separate polymerization for each type of monomer. On the other hand, it is known that monomers which are electron deficient, such as esters or amides of fumaric acid, maleic acid, acrylic or methacrylic acid, itaconic acid, acrylonitrile, methacrylonitrile, maleimide and derivatives thereof, form in the presence of electron enriched vinyl ethers, charge transfer complexes giving alternate polymers 1:1 by free radical initiation. An initial excess of vinyl monomers with respect to this stoichiometry enables to preserve polymerizable functions by pure cationic initiation. The setting in motion of the activity of a mixture of a free radical initiator and a cationic initiator according to the invention may be carried out simultaneously with the two reactants in the case, for example of a treatment with actinic radiation of a wavelength for which the photoinitiators of the invention and the selected free radical initiators are active, for example at $\lambda = 250$ nm. By way of example, initiators that may be mentioned include the following commercial products: Irgacure 184[®], Irgacure 651[®], Irgacure 261[®], Quantacure DMB[®], Quantacure ITX[®].

It may also be advantageous to use the two modes of polymerization in a sequential manner, to first form prepolymers which are easily produced and whose hardness, adhesiveness, solubility as well as degree of cross-linking may be modified by initiating the activity of the cationic initiator. For example, a mixture of a thermodissociable free radical initiator and a cationic photoinitiator according to the invention enables to obtain sequential polymerizations or cross-linkings, first under heat treatment, then under the action of actinic radiation. In similar manner, if a free radical initiator and a cationic photoinitiator according to the invention are selected, the first being photosensitive towards wavelengths which are longer than those which activate the photoinitiator according to the invention, there is obtained a cross-linking in two controllable steps. Free radical initiators may, for example, include Irgacure[®] 651 enabling to initiate free radical polymerizations at wavelengths of 365 nm.

It is also an object of the invention to provide for the use of ionic compounds A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the invention for reactions of chemical amplification of photoresists to be used in microlithography. During such use a film of a material comprising a polymer and an ionic compound according to the invention is subject to radiation. The radiation causes the formation of the acid HX which catalyzes the decomposition or conversion of the polymer. After decomposition or conversion of the polymer on parts of the film which have been radiated, the monomers formed or the converted polymer are removed and there remains an image of the unexposed parts. For this particular application it is advantageous to use polymer compounds comprising vinyl units carrying an ionic substituent. Among these compounds, polyiodonium salts having Formula (II), polysulfonium salts having Formula (VI), polyacylsulfonium having Formula (X), polydiazonium having Formula (XV), salts of organometallic complexes having Formula (VIII), may be mentioned. After photolysis these compounds make it possible to obtain products which are not volatile, and consequently that produce no smell when dealing with sulfides. Among the compounds of the invention, those which are particularly preferred include polysulfoniums which are particularly efficient as photoinitiator, phenacylsulfonium and polymers and copolymers of vinyl ferrocenium which may easily be obtained. Among the polymers which may thus be modified in the presence of a compound of the invention, polymers containing units of ester or arylether of tertiary alcohol, for example poly(phthaldehydes), polymers of bisphenol A and a diacid, polytertiobutoxycarbonyl oxystyrene, polytertiobutoxy- α -methyl styrene, polyditeriobutylfumarate-*co*-allyltrimethylsilane and polyacrylates of a tertiary alcohol, in particular tertiobutyl polyacrylate, may be mentioned. Other polymers are described in J.V. Crivello et al, chemistry of Materials 8, 376-381, (1996).

The ionic compounds A^+X^- or $(A^+X^-)_p$ of the present invention which have an elevated thermal stability, have many advantages as compared to the known salts of the prior art.

The present invention is described hereinafter more in detail by the following examples given only as illustration.

Example 1

To 100 ml of a solution of deionized water containing 15 g of potassium bis-fluorosulfonylimide, $KN(SO_2F)_2$ and kept at 0°C are added 21 g (1.43×10^{-3} moles) of diphenyl-iodonium chloride, $(C_6H_5)_2ICl$. The mixture is stirred for 1 hour away from light. The precipitate which corresponds to diphenyl-iodonium bis-fluorosulfonylimide, $[N(SO_2F)_2]^-[(C_6H_5)_2I]^+$, was separated by filtration, washed in cold water and dried under vacuum. yield: 91% (27.8 g)

Elementary analysis: H: 2.2%; C: 31.4%; N: 3%; F: 8.24%; S: 14.1%; I: 27.6%.

Example 2

0.16 g of lithium hydride are suspended in 25 ml of anhydrous THF. 1.53 ml of trifluoroethanol are added dropwise while stirring. At the end of the reaction and hydrogen release, the solution is filtrated and cooled at 0°C. 2.03 g of sodium bis-fluorosulfonylimide, $NaN(SO_2F)_2$, are then added by portions. After 1 hour of reaction at 25°C a lithium fluoride precipitate is separated by centrifugation. The solvent is eliminated by means of a rotary evaporator and the product is dissolved in 50 ml of water, filtrated and 3.2 g of diaryliodonium chloride, $(C_6H_5)_2ICl$, are added. The precipitate is stirred at 0°C for 2 hours away from light and separated by filtration, followed by washing with cold water and drying under vacuum. 7.2 g (yield 88%) of $[(CF_3CH_2O)_2SO_2N]^-[(C_6H_5)_2I]^+$ are obtained.

Example 3

A sample of (4-octyloxyphenyl)phenyl iodonium toluenesulfonate (in short C8-O-iodonium) was prepared according to the method of Crivello et al (*J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry*, (1989), 27, 3951-3968) by reacting hydroxytosyloxyiodobenzene with octyloxybenzene in a mixture of acetonitrile and acetic acid. Octyloxybenzene was previously obtained by reacting sodium phenate with bromooctane in a water/toluene mixture by phase transfer catalysis in the presence of tetrabutyl ammonium bromide. To 8 g of this compound in solution in 60 ml of methylethylketone (MEK) are added 3.02 g of potassium bis-fluorosulfonylimide. The mixture is stirred magnetically for 1 hour at room temperature and filtrated to remove the insoluble potassium toluenesulfonate. The solution is poured to a flask which is adjusted to be

adapted on a rotary evaporator and the solvent is evaporated. The last traces of MEK are eliminated under a vacuum primary pump and the residue is in the form of a viscous oil (8.04 g, 98%). There is added thereto an equal weight of dichloromethane enabling to give a fluid mixture which can be handled. Solubility tests are made in adjusted flasks after adding a given quantity of mixture and evaporation of the volatile fraction (CH₂Cl₂). Results of the tests are given below:

| solvent → | CH ₂ Cl ₂ | MEK | DVE-3 | CDMDVE | E +DVE-3 1:1 |
|------------|---------------------------------|-------|---------|----------|-----------------|
| solubility | □ | □ | s | s > 10 % | s > 10 % |
| solvent → | toluene | BVE-1 | photo-1 | PDMS 10 | PDMS 500 |
| solubility | s | s | c > 1 % | s > 2 % | s > 1 % |

- = complete miscibility
- s = solubility - 20% by weight (w/w)
- c = compatible (absence of microseparation of optically visible phase)
- DVE3 = triethylene glycol divinyl ether
- BVE-1 = butanediolmonovinylether
- photo-1 = resin for resist with chemical amplification: poly(*t*-butoxycarboxystyrene- co- cyanocethylacrylate) 1:1
- PDMS 10 = α,ω -trimethylsiloxy-polydimethylsiloxane; viscosity 10 cSt, M_w 1250
- PDMS 500 = dito; viscosity 500 cSt, M_w 17250

This example shows the excellent properties of solubility of these salts, in particular in solvents, monomers and polymers of low polarity and of hydrophobic character. Similar results are obtained with salts of bis-fluorosulfonimide of (dodecyloxyphenyl)phenyl iodonium (C12-iodonium) and of (octadecyloxy phenyl)phenyl-iodonium (C18-O-iodonium) having aliphatic chains respectively of 12 and 18 carbon atoms.

Example 4

19.3 g of 2-ethylhexyl-magnesium prepared from 2-ethylhexyl bromide, are reacted with 15.7 g of bromobenzene in the presence of a catalyst based on bis[bis(diphenylphosphinoethane)palladium(0)]. 19 g of

2-ethylhexyl-benzene thus obtained were dissolved in 60 ml of an equal volume mixture of trifluoroacetic acid and anhydride maintained at 0°C under stirring, to which 3.5 g of sodium iodide and 4.2 g of iodic anhydride are added. The solvent is removed with a rotary evaporator. Then the residual product is dissolved in 30 ml of acetonitrile and poured in 200 ml of water containing 10 g of sodium acetate and 2 g of sodium sulfite to which there are added 14 g of potassium bis-fluorosulfonylimide. The organic phase is extracted with dichloromethane and washed with water. The solvent is eliminated by means of a rotary evaporator to leave an oily liquid of bis-fluorosulfonylimide of bis-[4-(2-ethylhexyl)]phenyl-iodonium. This ionic compound presents characteristics of solubility in hydrocarbons and silicon oils comparable to those of compounds with longer alkyl chains such as bis(dodecylbenzene) iodonium associated to the anion PF_6^- . It has a lipophilic character more noticeable than that of the compound of Example 3. It is particularly advantageous to catalyze the cross-linking of antiadhesive silicon coating and the polymerization of the monomers of low polarity such as cyclohexanedimethanoldivinylether, 2-ethylhexylglycidyl-ether or 2-ethylhexylvinylether.

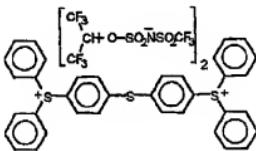
Example 5

To 40 g of allyloxybenzene 50 ml of acetic acid are added dropwise 78.4 g of phenyliodosotoluene sulfonate in 100 ml of acetic acid and the mixture is stirred at room temperature for 2 hours. The reaction mixture is poured into 1 l of dioxane, the precipitate of (allyloxyphenyl)-phenyliodonium toluenesulfonate obtained is washed with ether and dried. Conversion into bis-fluorosulfonylimide is carried out by mixing 15 g of (allyloxyphenyl)-phenyliodonium toluenesulfonate and 7 g of $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ in 150 ml of water at 0°C. The salt is extracted with 2 x 50 ml of dichloromethane and the solvent is evaporated. The residual salt (consisting of (allyloxyphenyl)-phenyliodonium bis-fluorosulfonylimide) is diluted with 60 ml of THF and is introduced into a three-neck flask provided with a cooler, a mechanical stirrer and a neutral gas inlet (Argon), said flask containing 8.5 g of a copolymer of dimethylsiloxane and (hydrogeno)(methyl)-siloxane (HMS 301 25% SiH, M_w 1900 sold by Gelest Inc., Tullytown, PA, U.S.A.) in solution in 60 ml of THF and 90 mg of chloroplatinic acid H_2PtCl_6 . The mixture was heated under reflux for 2 hours. 1 g of 1-hexene was thereafter added and the reaction was continued

for 1 hour. A sampling enables to confirm the complete disappearance of IR bands of the SiH bond which confirms hydrosilylation between the allyl groups of (allyloxyphenyl)-phenyliodonium bis-fluorosulfonylimide and groups SiH of the copolymer of dimethylsiloxane and (hydrogeno)(methyl)-siloxane. The polymer thus obtained which contains ionic pendant groups is precipitated in methanol and purified by means of three operations of dissolution (THF)/precipitation (methanol and ether).

Example 6

6.5 g of trifluoromethansulfonamide $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ and 10.8 ml of pyridine in 60 ml of dichloromethane are cooled at -15°C and 3.6 ml of sulfonyl chloride in 10 ml of dichloromethane, and 4.6 ml of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol are added dropwise. The mixture is stirred for 1 hour at -15°C , then for 4 hours at room temperature (25°C). The reaction mixture is filtrated and the solvent is removed with a rotary evaporator; the solid residue obtained was dissolved in 50 ml of water containing 5 g of sodium acetate; 18.45 g of finely pulverized bis[4-(diphenylsulfonio)-phenyl]thioether bis(hexafluorophosphate) (previously prepared according the method of Akhtar et al. (Chem. Mat. (1990), 2, 732 and K.T. Chang, US 4,197,174) were added, and the mixture was stirred at room temperature for 3 hours in a roller crusher in a flask of rigid polyethylene containing zirconium oxide balls. The suspension obtained was filtrated and the resulting solid was dried. There is thus obtained 28 g (yield: 78%) of a compound of the following formula.



Example 7

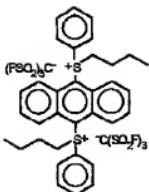
Bis(4-fluorophenyl)-[4(4-benzoylphenylthio)phenyl]sulfonium methanesulfonate was prepared according to the method of Abe et al (US 5,534,557) by a Friedel-Craft reaction between benzoic acid and diphenylthioether, and by condensation in Eaton reagent (P_2O_5/CH_3SO_3H) (J. Org. Chem. (1973), 38, 4071) in the following manner: 15 g of 4-benzoyl-diphenylthioether, 12.4 g of 4,4'-difluorodiphenylsulfoxide, 20.6 g of phosphorus pentoxide are dissolved in 206 g of methane sulfonic acid and the reaction mixture was kept at 80°C for 3 hours.

The solution containing bis(4-fluorophenyl)-[4(4-benzoylphenylthio)phenyl]sulfonium methanesulfonate which was formed during the reaction was poured into 700 ml of water containing 200 g of sodium acid and 12 g of potassium bis-fluorosulfonylimide. The precipitate of bis(4-fluorophenyl)-[4(4-benzoylphenylthio)phenyl]sulfonium which was produced was separated by filtration and recrystallized in 2-propanol. Elementary analyses: H: 3.06%; C: 53.8%; N: 2.03%; F: 11%; S: 18.6%.

Example 8

13.2 g of sodium thiophenate and 19.04 g of 9,10-dibromoanthracene were dissolved in 100 ml of N-methylpyrrolidone at 180°C. The reaction product (DPA) was washed with water and recrystallized in a chloroform/ethanol mixture.

6 g of DPA, 4.2 g of bromobutane and 10 g of potassium tris(fluorosulfonyl)methylide was heated in 40 ml of MEK in a sealed flask at 60°C for 24 hours, and the resulting mixture was filtrated to remove the insoluble potassium bromide. The solvent is removed by means of a rotary evaporator. There was obtained a salt having the structural formula:



This salt is much more active, in required mass fraction, as well as in polymerization kinetics, than the conventional sulfonium salts. Contrary to the method of preparation described in Hacker et al (US 4,760,013) for the salt SbF_6^+ , no silver salt is required for the preparation of this compound because of the solubility of the salts derived from the anions of the present invention in solvents where alkali halides are completely completely insoluble.

Example 9

A polyether was prepared by reacting 15 g of dimercaptohexane with 18.67 g of 1,2-bis(2-chloroethoxy)ethane in 200 ml of N-methylpyrrolidone at 150°C in the presence of 10 g of potassium carbonate. The polymer is precipitated in water and purified by means of a plurality of operations of dissolution (THF) / precipitation (diethylether) and separation by centrifugation in a single container. The polymer is in the form of sticky mass.

In a three-neck flask provided with a cooler, a mechanical stirrer and a neutral gas inlet (Argon), 7 g of the polymer are dissolved in 120 ml of dichloromethane (CH_2Cl_2) and 4.8 g of 2-bromoacetophenone are added dropwise. The mixture was heated under reflux at 40°C. A precipitate rapidly appeared. The reaction was continued 12 hours after the appearance of the precipitate. The polyphenacylsulfonium bromide was separated by filtration and washed with dichloromethane and ether.

5 g of the polyphenacylsulfonium bromide were dissolved in 60 ml of water, the solution is filtrated and 2.5 g of potassium bis(fluorosulfonyl)imide $\text{K}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ in 25 ml of water were added under stirring. A precipitate was immediately formed and stirring was continued

for 1 hour. The polyphenylsulfonium bisfluorosulfonylimide polymer is separated by filtration and dried (quantitative yield).

| solvent | Acetone | C ₂ H ₄ Cl ₂ | MEK | DVE-3 | epoxy /DVE3 |
|------------|---------|---|-----|---------|-------------|
| solubility | soluble | s | s | s > 3 % | s > 3 % |

DVE-3 = triethylene glycol divinyl ether
 MEK = methyl ethyl ketone

Example 10

The properties of solubility of certain polyionic compounds of the present invention have been compared to the properties of a poly(iodonium) prepared according to Crivello & Lam (*J. Polym. Sci.; Polymer Chemistry*, (1979), 17, 3845-3858). The polyiodonium according to Crivello et al was obtained by trans-addition of (4,4'-N-maleimido)diphenyliodonium chloride to 1,10 decanethiol in m-cresol in the presence of a tertiary base, followed by metathesis in the presence of NaPF₆. The compounds of the present invention have been prepared in the same manner, but by replacing for the metathesis, NaPF₆ by one of the following salts: Na⁺(FSO₂)₂N⁻, Na⁺[(CF₃)₂CHOSO₂]₂N⁻, Na⁺(FSO₂)₃C⁻. The results are given in the following Table.

| anion | solvent → | Acetone | C ₂ H ₄ Cl ₂ | MEK | NMP | PEPC |
|---|-----------|---------|---|-----|-----|------|
| (FSO ₂) ₂ N ⁻ | soluble | s | s | s | s | s |
| [(CF ₃) ₂ CHOSO ₂] ₂ N ⁻ | s | s | s | s | s | s |
| (FSO ₂) ₃ C ⁻ | s | s | s | s | s | s |
| PF ₆ ⁻ | insoluble | i | i | i | i | i |

MEK = methyl ethyl ketone
 PEPC = propylene carbonate + ethylene carbonate
 NMP = N-methylpyrrolidone

Noted differences of solubility were also observed with linear polysulfonium salts described by Kuczinski (US 5,550,171) which are only soluble in solvents in which the solubility parameter is equal to 22 MPa^{1/2}, corresponding to N-methylpyrrolidone NMP and to propylene carbonate. The photoinitiators obtained by replacing the anion MF₆⁻ (M = P, As, Sb) with those of the invention such as (FSO₂)₂N⁻ or [(CF₃)₂CHOSO₂]₂N⁻

become soluble in common and easy-to-use solvents having solubility parameters lower than $15 \text{ MPa}^{1/2}$ such as methylethylketone, acetone, acetonitrile.

Example 11

10 g of (cumene)cyclopentadienyl-iron hexafluorophosphate (Irgacure 261, Ciba-Geigy, Switzerland) (noted $[\text{Fe}]^+ \text{PF}_6^-$) have been dissolved in 50 ml of dichloroethane. To this solution 5.7 g of potassium bis-fluorosulfonylimide in solution in 15 ml of nitromethane were added. The mixture was stirred 1 hour and potassium hexafluorophosphate KPF_6 was separated by filtration. The solvent was removed by means of a rotary evaporator to leave an orange powder consisting of (cumene)cyclopentadienyl-iron, bis-fluorosulfonylimide, very soluble in common solvents and vinyl monomers.

The results of solubility tests are given hereinafter.

| solvent \rightarrow | Acetone | MEK | DVE-3 | CDMDVE | $\text{E} + \text{DVE-3}$ 1:1 |
|---|---------|-----|-------|------------|----------------------------------|
| $[\text{Fe}]^+ (\text{FSO}_2)_2 \text{N}^-$ | soluble | s | s | $s > 8 \%$ | $s > 5 \%$ |

CDMDVE = cyclohexanedimethanoldivinylether

E = bisphenol A diglycidylether

DVE-3 = triethylene glycol divinyl ether

MEK = methylethylketone

Using the same process, 10 g of Irgacure 261 and 7 g of potassium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide $\text{K}(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{CF}_3$ are reacted to give cumene(cyclopentadienyl-iron (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide $[\text{Fe}]^+ (\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{CF}_3^-$ in a quantitative manner.

Example 12

1 ml of bromine diluted in 5 ml of acetonitrile was added to 10 g of butylferrocene (Aldrich, Milwaukee U.S.A.) in solution in 50 ml of acetonitrile maintained at 0°C . To the blue solution obtained, 9.5 g of potassium bis-fluorosulfonylimide have been added. The mixture was stirred 1 hour and the precipitate of potassium bromide was separated by filtration. The solvent was removed by means of a rotary evaporator.

There is obtained a dark blue oil which recrystallizes by grinding with ether. The butylferricinium bis-fluorosulfonylimide obtained in the form of crystals was washed with ether and kept away from light.

Elementary analysis: H: 4.7; C: 43.8; N: 3.65; F: 14.8; S: 16.8.

Example 13

3.4 g of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene were added to 5 g of 1,2-diferrocenylethane (sold by Aldrich Co., Milwaukee, U.S.A.) in solution in 50 ml of toluene. A blue precipitate is immediately formed. It was separated, washed with ether and dried. 5 g of the solid obtained were placed in solution into 25 ml of water and 3.6 g of potassium bis(Fluorosulfonyl)imide were added. The precipitate of ferrocene dimer in the form of a salt of the imide anion was obtained with a quantitative yield in the form of a blue crystalline product.

Example 14

To 6 g of a copolymer of vinylferrrocene (sold by Aldrich Co., Milwaukee, U.S.A.) and butyl methacrylate containing 42% organometallic units obtained by free radical polymerization induced by azobisis(butyronitrile) in solution in toluene, there were added 3.3 g of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (sold by Aldrich). A blue precipitate is immediately formed and it was separated, washed with ether to remove the excess of oxidizing agent and dried. 5 g of this poly(ionic) compound of ferricinium associated to the trifluoroacetate anion were placed in suspension in 25 ml of water to which there were added 2.2 g of potassium bis(Fluorosulfonyl)imide. The precipitate of the poly(ionic) compound of the imide anion of polyferricinium was obtained in a quantitative yield in the form of a blue amorphous powder which is soluble in most of the common solvents.

Example 15

An oligomer of diazonium was prepared according to the method described in U.S. 2,714,066 by condensation of 4-diazodiphenylamine chlorozincate with formaldehyde. 25 g of this poly(ionic) compound were dissolved in 500 ml of water maintained at 0°C and containing 50 g of sodium acetate and 28 g of a di-sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). 17 g of potassium salt of bis(Fluorosulfonyl)imide in

solution in 50 ml of water were then added. The poly(ionic) compound was separated by filtration and dried (quantitative yield), and maintained at 0°C away from light. This compound is very soluble in the common organic solvents of average polarity such as MEK, and is soluble in monomers of type DVE-3 or PEPEC and glycidyl ethers.

Example 16

Negative photoresist

2 g of poly(4-hydroxystyrene)-co-styrene (8:2) (sold by Shinetsu, Japan) in solution in 20 ml of dimethylformamide were added to 9.7 ml of a 1M solution of potassium hydroxide in methanol containing 1.3 g of chloroethylvinylether. The solution was heated at 80°C for 1 hour and the reaction mixture was poured into 100 ml of water where the poly(4-vinylxyethyl)-styrene-co-styrene formed has precipitated. The polymer was purified in a plurality of operations of dissolution precipitation in acetone (solvent)/water (precipitant) and acetone (solvent/ether (precipitant).

1 g of poly(4-vinylxyethyl)-styrene-co-styrene and 20 mg of polymer of Example 5 in 10 ml of MEK were spin-coated on a silicon substrate so as to form a film 0.5 μ m thick. The film was subjected to an exposure of 1 MJ/cm² obtained by a laser KrF through an interferential mask. The development was carried out with THF. The resolution obtained, observed with an electronic microscope (SEM) is of the order of the thickness of the film, i.e., 0.5 μ m. This photoresist contains no metallic element capable of contaminating silicon.

Example 17

Positive Photoresist

1 g of poly(4-t-butoxycarboxystyrene) in dichloroethane and 60 mg of polymer of Example 9 were spin-coated on a silicon substrate so as to form a film 0.5 μ m thick. The film was subjected to an exposure of 1 MJ/cm² obtained with a laser KrF through an interferential mask. The development was carried out with a solution of 4% tetramethyl ammonium hydroxide in water. The resolution obtained, observed with an electronic microscope (SEM) is of the order of the thickness of the film, i.e., 0.5 μ m. This photoresist contains no metallic element capable of contaminating silicon.

Example 18.

The properties of photo-initiation of the products of the invention are illustrated by the results gathered in the following Table. The polyionic compounds of the preceding Examples were used at the rate of 1% by weight in different monomers and were radiated with UV radiation at 254 nm with a power of 1900 mW/cm² for 5 seconds, followed by a period of 10 minutes enabling the species produced to propagate in the medium (postcure).

| monomer photoinitiator | DVE3 | Epoxy + DVE3 | CHDM + 10% PEPC | cyclohexane- epoxyde polysiloxane * | <i>a</i> -methyl- styrene |
|---------------------------|------|-----------------|-----------------------|--|------------------------------|
| Ex. 1 | ++ | ++ | ++ | | |
| Ex. 2 | ++ | ++ | ++ | + | |
| Ex. 3 | ++ | ++ | + | + | + |
| Ex. 4 | ++ | ++ | + | + | + |
| Ex. 5 | ++ | ++ | + | + | + |
| Ex. 6 | ++ | ++ | + | + | |
| Ex. 7 | ++ | ++ | + | + | |
| Ex. 8 | ++ | ++ | + | + | |
| Ex. 9 | ++ | ++ | + | + | + |
| Ex. 10 | ++ | ++ | + | | |
| Ex. 11 | ++ | ++ | + | + | + |
| Ex. 12 | ++ | ++ | + | + | |
| Ex. 13 | ++ | ++ | + | + | |
| Ex. 14 | ++ | ++ | + | + | |
| Ex. 15 | ++ | ++ | + | + | |

* cross-linking

++ highly exothermic polymerization giving a colored polymer

+ polymerization giving a non-sticking resin

1 Abstract

Ionic compound comprising at least one group A^+X^- , characterized in that:

- A^+ is a cationic group selected from the groups consisting of biaryliodonium, arylsulfonium, arylacysulfonium, diazonium groups and organometallic cations comprising a transition metal complexed with at least one unsaturated cycle comprising 4 to 12 carbon atoms, said cationic group possibly being part of polymer chain;
- X^- is an imide anion $[FSO_2NSO_2R'F]^-$ or $[R_FCH_2OSO_2NSO_2R'F]^-$ or $[(R_F)_2CHOSO_2NSO_2R'F]^-$, or a methylene anion $[FSO_2C(Q)SO_2R'F]^-$ or $[R_FCH_2OSO_2C(Q)SO_2R'F]^-$ or $[(R_F)_2CHOSO_2C(Q)SO_2R'F]^-$ in which:
 - 1) Q represents:
 - H-, Cl-, F-, Br- or CN-;
 - an alkyl radical having 1 to 30 carbon atoms;
 - an aryl or alkylaryl or arylalkyl radical having 6 to 30 carbon atoms;
 - a group $R''F$, a group $R''FSO_2^-$, a group $R''FCH_2O-SO_2^-$ or a group $(R''F)_2CHO-SO_2^-$;
 - 2) R_F and $R''F$, as well as $R''F$ possibly when X^- is a methylene anion, are independently selected from the group consisting of fluorine, perhaloalkyl groups having 1 to 30 carbon atoms, (perhaloalkyl)alkoxy groups having 2 to 30 carbon atoms, perhalogenated cycloaliphatic groups having 3 to 30 carbon atoms possibly containing heteroatoms selected from O and N and/or possibly carrying at least one perhaloalkyl chain, and perhalogenated aryl groups having 6 to 30 carbon atoms; or
 - 3) R_F and $R''F$ together form a bivalent radical selected from perfluorinated linear alkylene radicals having 2 to 8 carbon atoms; or
 - 4) when X^- is a methylene anion, $R''F$ and $R''F$ on the one hand, or R_F and $R''F$ on the other hand, together form a bivalent radical selected from perfluorinated linear alkylene radicals having 2 to 8 carbon atoms.

This compound when treated with actinic or β -radiation gives acids useful as catalysts for cationic polymerization or modification of polymers. The preparation of this compound is also disclosed.

2 Representative Drawing

none